

1914.

LIBRARY  
MICHIGAN STATE NORMAL  
COLLEGE.

No. 7.

# ANNALEN DER PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, O. V. K. WIEDENMANN, F. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 48. Heft 7.

DES GANZEN REIHE 346. BANDES 7. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT VIER TAFELN.



LEIPZIG, 1914.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

DÖRRJENSTRASSE 16.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den  
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den  
in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.*

*(Ausgegeben am 2. April 1914.)*

# Inhalt.

	Seite
1. J. Stark. Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. I. Quereffekt . . . . .	965
2. J. Stark und G. Wendt. Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. II. Längseffekt . . . . .	983
3. J. Stark und H. Kirschbaum. Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. III. Abhängigkeit von der Feldstärke. (Hierzu Tafel VII.) . . . . .	991
4. J. Stark und H. Kirschbaum. Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. IV. Linienarten, Verbreiterungen. (Hierzu Tafel VIII u. IX.) . . . . .	1017
5. Alfred Coehn und Hermann Moser. Über die Berührungselektrizität von Gasen gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten. (Hierzu Tafel X.) . . . . .	1048
6. G. Gottstein. Über die Gültigkeit der thermodynamischen Beziehungen für Peltierwärme und Thomsonwärme und über die galvano- und thermomagnetischen Effekte bei variablen Leitern . . . . .	1079
7. Gunnar Nordström. Die Fallgesetze und Planetenbewegungen in der Relativitätstheorie . . . . .	1101
8. Joseph Peterson. Nochmals eine Bemerkung über den Ursprung subjektiver Kombinationstöne . . . . .	1111
Berichtigung . . . . .	1116

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 3.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 43.

### 1. Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. I. Quereffekt;<sup>1)</sup> von J. Stark.

Inhalt: § 1. Problem. — § 2. Verfahren zur Herstellung eines starken elektrischen Feldes in einem leuchtenden Gas. — § 3. Weitere Methoden. — § 4. Der Effekt bei den Wasserstofflinien  $H_\beta$  und  $H_\gamma$ . — § 5. Der Effekt im Heliumspektrum. — § 6. Abhängigkeit des Effektes von der Feldstärke. — § 7. Abhängigkeit des Effektes von der Wellenlänge und der Serienzugehörigkeit. — § 8. Neue Aufgaben.

§ 1. *Problem.* Das Problem des Einflusses eines elektrischen Feldes auf Spektrallinien ist wohl schon seit der Entdeckung der Drehung der Polarisationssebene des Lichtes durch Faraday, ferner seit der Auffindung des Kerreffektes und des Zeemaneffektes von vielen Forschern erwogen worden. Es sind sogar einige Mitteilungen erschienen, nach welchen eine Wirkung des Feldes auf die Polarisation des in ihm emittierten Lichtes vorhanden sein sollte; jedoch hielten derartige Angaben einer kritischen Prüfung nicht stand. W. Voigt<sup>2)</sup> hat sich eingehender mit der theoretischen Seite des Problems befaßt und auf Grund gewisser Voraussetzungen Formeln für die Zerlegung von Spektrallinien durch ein elektrisches Feld abgeleitet.

Bei meinen nachstehenden Untersuchungen über den in Rede stehenden Effekt habe ich nicht an die vorausgehenden Versuche anderer Forscher angeknüpft, sondern habe Gedanken-

1) Aus den Sitzungsberichten der Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss., Sitzung vom 20. Nov. 1913. Obwohl die vorliegende Abhandlung in einigen Punkten eine Verbesserung durch die späteren Untersuchungen erfahren hat, möchte ich sie bis auf die Berichtigung der Angaben über die Schwingungsrichtung der elektrischen Komponenten unverändert abdrucken lassen, da in ihr das Gewicht auf die methodische und prinzipielle Seite gelegt ist.

2) W. Voigt, Ann. d. Phys. 4. p. 197. 1901.

gänge verfolgt, welche mich zu meinen spektralanalytischen Untersuchungen an Kanalstrahlen geführt haben. In einem zusammenfassenden Bericht<sup>1)</sup> über diese kam ich zu der Folgerung, daß die Änderung des elektrischen Zustandes eines Atoms infolge Ionisierung eine Änderung seiner optischen Frequenzen zur Folge hat. Dieses Resultat ermutigte mich, das Problem der Änderung der optischen Frequenzen eines Atoms durch ein von außen her auf seine elektrischen Ladungen wirkendes elektrisches Feld ernsthaft experimentell in Angriff zu nehmen. Zwar die Methode, die ich mit Erfolg hierbei angewendet habe, hatte ich mir schon seit Jahren ausgedacht. Da indes in ihr die Kanalstrahlen zur Erzeugung der Lichtemission benutzt werden, so schob ich die geplanten Untersuchungen so lange hinaus, bis ich an einer Reihe von Elementen die Emission von ruhenden und bewegten Linien eingehend zergliedert hatte. Nachdem diese Untersuchungen einen gewissen Abschluß erreicht haben, habe ich nunmehr eine Reihe von Untersuchungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien in Aussicht genommen.

Die vorliegende erste Abhandlung hierüber hat den Zweck, zunächst die Methode zu beschreiben, welche eine erfolgreiche Lösung des aufgeworfenen Problems ermöglicht, sodann als Beispiele einige vorläufige Resultate über den neuen Effekt mitzuteilen. Es kann natürlich nicht die erste Aufgabe beim Eindringen in ein neues Gebiet sein, sofort mit Präzisionsvermessungen Schritt für Schritt vorwärtszugehen; es handelt sich vielmehr zunächst darum, durch orientierende Beobachtungen von günstig gewählten Stellen aus den Charakter und die Ausdehnung des neuen Gebietes zu überblicken. Wenn ich also im Nachstehenden Angaben über die Art und Größe der Zerlegung einer Spektrallinie durch ein elektrisches Feld mache, so sollen sie nur vorläufig sein. Es ist nötig, sie durch Anwendung größerer Dispersion oder eines stärkeren elektrischen Feldes zu verbessern oder zu erweitern. In einer späteren Abhandlung gedenke ich genaue und umfassende Messungen mit verbesserten und größeren Mitteln sowie Abbildungen meiner Spektrogramme mitzuteilen.

1) J. Stark, Die Atomionen chemischer Elemente und ihre Kanalstrahlenspektren. Verlag von Julius Springer, Berlin 1913.



§ 2. *Verfahren zur Herstellung eines starken elektrischen Feldes in einem leuchtenden Gas.* Leuchtet ein Gas in Serienlinien, so ist es ionisiert, da ja in weitaus den meisten Fällen die Träger der Serienlinien positiv geladene Atome oder Moleküle sind. Will man also in einem serienleuchtenden Gas ein elektrisches Feld herstellen, so muß man mit der von ihm hervorgebrachten Strömung rechnen.

In der positiven Säule des Glimmstromes und Lichtbogens ist gleichzeitig Strömung, elektrisches Feld und Lichtemission vorhanden. Indes ist hier die elektrische Feldstärke relativ klein; steigert man sie durch Erhöhung des Gasdruckes, so wird in ihr infolge der größeren spezifischen elektrischen Leistung die Temperatur höher, und es stellt sich eine störende Verbreiterung ein, welche die Untersuchung des optischen Effektes des elektrischen Feldes zum mindestens sehr erschwert.

Günstiger bereits liegen die Verhältnisse in der ersten Kathodenschicht des Glimmstromes. Hier bewirken die Kathodenstrahlen und vor allem die auf die Kathode zu beschleunigten Kanalstrahlen Lichtemission, und gleichzeitig ist hier eine beträchtliche Feldstärke vorhanden; indes variiert diese im allgemeinen von der Kathode weg bis zur negativen Glimmschicht in schwer kontrollierbarer Weise, insofern der Kathodenfall auf der Strecke zwischen Kathode und negativer Glimmschicht liegt. Auch läßt sie sich nur schwer durch Erniedrigung des Gasdruckes beträchtlich vergrößern, da sich ja dann der größere Kathodenfall auf eine größere Dunkelraumlänge legt. Bei konstantem Gasdruck läßt sich die Feldstärke in der ersten Kathodenschicht durch Vergrößerung der Stromstärke erhöhen. Indes kommt man hier bald an eine Grenze wegen der beschränkten Leistungsfähigkeit der Stromquellen und der Haltbarkeit der Stromröhre.

Eine große elektrische Feldstärke, eine kleine Stromstärke und gleichzeitig eine einigermaßen intensive Lichtemission in demselben Gasraum läßt sich nach folgendem Prinzip gewinnen. Man benutzt die Kanalstrahlen eines Glimmstromes hinter dessen Kathode zur Anregung der Lichtemission in dem Gasraum unmittelbar hinter der Kathode und legt auf diesen Gasraum eine unselbständige Strömung mit großer Elektrodenspannung, indem man für diese die Glimmstromkathode als

eine Elektrode, eine Hilfselektrode, die unabhängig vom Glimmstrom ist, als zweite Elektrode benutzt. Den Abstand der Hilfselektrode von der Glimmstromkathode, ferner den Gasdruck bemißt man so, daß die Kathodendunkelraumlänge sehr viel größer ist als jener Abstand. Dann vermag die große

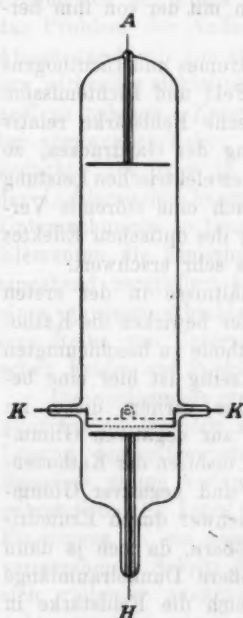


Fig. 1.

Spannungsdifferenz in dem Feld zwischen diesen zwei Elektroden keine selbständige Strömung zu erzwingen, sondern hält nur eine unselfständige Strömung durch das von den Kanalstrahlen ionisierte Gas aufrecht, die erlischt, sobald der Kanalstrahlenstrom (Glimmstrom) aufhört.

Das vorstehende methodische Prinzip habe ich in folgender Ausführung bei meinen Untersuchungen verwendet. In einer zylindrischen Röhre (Fig. 1) wurde einer scheibenförmigen Kathode, die mit vielen 1 mm weiten Löchern versehen und in drei Punkten durch Stifte befestigt war, auf der ebenen Rückseite eine nichtdurchlöchernte Scheibe als Hilfselektrode in 2,6 oder 1,1 mm Abstand gegenübergestellt. Der Glimmstrom zwischen der Anode (A) und der Kathode (K) wurde mit einem großen Induktorium (Rotaxunterbrecher, Ventilröhre) hergestellt. An die Hilfs-

elektrode (H) und die Kathode (K) wurde unter Vorschaltung eines Widerstandes eine Gleichstromquelle so gelegt, daß H mit ihrem negativen Pol, die Glimmstromkathode mit ihrem positiven Pol verbunden war. Die Elektrode K war also für den Glimmstrom Kathode, für die unselfständige Strömung die Anode.

Der Gasdruck wurde so niedrig gewählt, daß die Dunkelraumlänge des Glimmstromes 5—10 cm betrug, daß sich also zwischen H und K im „Spannungsfeld“ kein Glimmstrom herzustellen vermochte. Die unselfständige Strömung in ihm erlosch, sowie der Glimmstrom zwischen A und K unterbrochen wurde.

Bei der vorstehenden Schaltung werden die aus dem Glimmstromfeld kommenden Kanalstrahlen nach ihrem Eintritt in das Spannungsfeld von neuem in ihrer Richtung beschleunigt. Außerdem werden die von ihnen durch Stoß gebildeten positiven Ionen und negativen Elektronen vom Spannungsfeld stark beschleunigt und zu Kanal- und Kathodenstrahlen gemacht. Die Kathodenstrahlen werden aus dem Spannungsfeld in das Glimmstromfeld durch die Kathodenkanäle hindurchgeworfen. Die neuen Kanalstrahlen dagegen verlaufen im Spannungsfeld bis zur Oberfläche in der Hilfskathode ( $H$ ) und tragen ihrerseits neben den Glimmstromkanalstrahlen zur Erregung der Lichtemission bei. Diese Verhältnisse habe ich bereits an einer anderen Stelle<sup>1)</sup> eingehend zergliedert.

Als Quelle für die Herstellung des konstanten Spannungsfeldes stand mir eine Dynamo von 4500 Volt und eine Akkumulatorenbatterie von 3800 Volt zur Verfügung. In den ersten Versuchen wurden die zwei Spannungsquellen hintereinandergeschaltet an die Pole des Spannungsfeldes gelegt; als die Dynamo infolge einer Beschädigung des Ankers unbrauchbar geworden war, wurde das Spannungsfeld allein von der Akkumulatorenbatterie bedient.

Es ist wohl zu beachten, daß die Aufrechterhaltung des Spannungsfeldes im Moment des Aufleuchtens die Herstellung einer Stromstärke im Spannungsfeld verlangt. Diese Stromstärke betrug unter den von mir gewählten Bedingungen 1–4 Milliampere. Für die Erhaltung des Spannungsfeldes schied also selbst eine zwanzigplattige Influenzmaschine aus, da deren Stromstärke beträchtlich kleiner ist. Auch ein zweites Induktorium, das eine andere sekundäre Wickelung als das Induktorium für den Glimmstrom besaß, kam nicht in Betracht. Denn obwohl ich die zwei Induktorien mit demselben Primärstrom betrieb, erhielt ich mit ihnen nicht den Effekt wie mit der Akkumulatorenbatterie; dies erklärt sich eben daraus, daß der Glimmstrom, den das eine Induktorium lieferte, nicht in gleicher Phase mit dem Strom war, den das andere Induktorium im Spannungsfelde unterhalten sollte.

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 11. p. 171. 1910.

§ 3. *Weitere Methoden.* In der von mir benutzten Anordnung wird die von den Kanalstrahlen hervorgebrachte Lichtemission der Einwirkung eines elektrischen Feldes unterworfen. Diese Lichtemission rührt zum Teil<sup>1)</sup> von ruhenden Atomen her, die von den Kanalstrahlen gestoßen werden; die Linien dieses Teiles (ruhende Linien) zeigen für alle Winkel zwischen Seh- und Kanalstrahlenrichtung dieselbe Lage. Der andere Teil der emittierten Linienintensität, diejenige der Kanalstrahlen selber (bewegte Intensität), zeigt gemäß dem Dopplerschen Prinzip eine spektrale Verschiebung für eine Sehrichtung in der Achse ihrer Geschwindigkeit. Um unabhängig von dieser Dopplerschen Verschiebung beobachten zu können, stellte ich die Sehrichtung senkrecht zur Achse der Kanalstrahlen, also auch senkrecht zu den elektrischen Kraftlinien in dem Spannungsfeld. Ruhende und bewegte Intensität fielen demnach in scharfen unverschobenen Linien dauernd zusammen, und der an ihnen beobachtete Effekt des elektrischen Feldes war ein Transversaleffekt relativ zur Achse des elektrischen Feldes.

Es sei daran erinnert, daß die Kanalstrahlen in reinem Wasserstoff überwiegend bewegte Intensität liefern, daß sie dagegen in reinem Helium, wie ich es verwendete, den ruhenden He-Linien eine sehr große Intensität im Verhältnis zu den bewegten Streifen verleihen. Die nachstehenden Beobachtungen wurden demnach im Falle des Wasserstoffs an der bewegten Intensität der Kanalstrahlen selbst, im Falle des Heliums an ruhenden Linien der von den Kanalstrahlen gestoßenen He-Atome ausgeführt. Aus dem Umstand, daß in beiden Fällen eine elektrische Zerlegung von Serienlinien beobachtet wurde, ist zu folgern, daß Bewegung der emittierenden Teilchen keine notwendige Bedingung für ihr Zustandekommen ist.

Bei der ersten Aufnahme wurde der Spalt unmittelbar an das Kanalstrahlenrohr herangerückt, so daß die Achse des Kollimatorrohres mitten durch das Spannungsfeld senkrecht durch seine Symmetrieachse lief.

Um über die Schwingungsrichtung der durch das Feld erzwungenen Komponenten einer Linie Aufschluß zu erhalten,

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 42. p. 163. 1913.

wurde in den weiteren Versuchen folgende Anordnung benutzt. Der Spektrograph wurde von dem Kanalstrahlenrohr zurückgeschoben; auf seinen Spalt wurde mit einem Zeißtessar (1:3,5, Brennweite 5 cm) das leuchtende Spannungsfeld abgebildet; zwischen diesem und dem Tessar war eine parallel zur Achse geschnittene Kalkspatplatte so eingeschoben, daß die zwei durch die Doppelbrechung entstehenden Bilder vertikal übereinander lagen.

Für die photographischen Aufnahmen stand mir der vorzügliche lichtstarke Spektrograph zur Verfügung, den ich für meine Untersuchungen<sup>1)</sup> an Kanalstrahlen zusammengebaut habe. Die Expositionszeiten betrugen 25 Minuten bis 8 Stunden. Während ihrer Dauer wurde die Feldstärke im leuchtenden Spannungsfeld mit Hilfe des an diesem liegenden Elektrometers ständig kontrolliert und, falls die von diesem angezeigte Spannung um 100 Volt infolge der Selbstevakuation gestiegen war, wieder auf seinen Anfangswert gebracht, indem in die Kanalstrahlenröhre vorsichtig Gas nachgefüllt wurde. Die untersuchten Gase wurden nach den Methoden, die ich in meinen früheren Arbeiten über Kanalstrahlen angewendet habe, hergestellt und in die Kanalstrahlenröhre eingeführt.

§ 4. *Der Effekt bei den Wasserstofflinien  $H_\beta$  und  $H_\gamma$ .* An  $H_\beta$  wurden zunächst okulare Beobachtungen über den Einfluß des elektrischen Feldes ausgeführt. Die Intensität dieser ohne Feld scharfen Linie war zwar schwach, beim Anlegen des Feldes war indes eine deutliche Verbreiterung wahrzunehmen, die beim Abschalten des Feldes wieder einer scharfen Linie Platz machte.

Ich sehe ab von der Beschreibung der Spektrogramme, welche ohne Zerlegung der untersuchten Emission durch die Kalkspatplatte erhalten wurden, und teile gleich die mit deren Hilfe erhaltenen Resultate mit.

$H_\beta$  (Dispersion 1:23,3 mm:Å.) und  $H_\gamma$  (Dispersion 1:11,9 mm:Å.) werden durch ein elektrisches Feld im Transversaleffekt in fünf Komponenten zerlegt, von diesen schwingen (elektrischer Vektor) die drei mittleren senkrecht, die zwei

1) J. Stark, A. Fischer u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 40. p. 507. 1913.

äußeren Komponenten parallel zum elektrischen Feld. Die mittlere Komponente des parallel schwingenden Triplets fällt spektral nahezu, aber nicht genau<sup>1)</sup>, mit der unzerlegten Linie zusammen. Die Figg. 2 und 3 geben einen Überblick über die Art und die Größe der Zerlegung in Wellenlängen (Ångström) für ein Feld von  $13000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$ . Die Intensität der Komponenten ist in rohem Maß der Breite der Striche

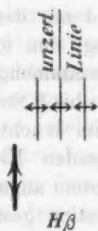


Fig. 2.



Fig. 3.

proportional gesetzt; 1 mm Abstand zwischen ihnen entspricht  $0,25 \text{ Å}$ . Der in der Fig. 3 gezeichnete Abstand der äußeren Komponenten beträgt demnach für die angegebene Feldstärke  $5,2 \text{ Å}$ . Der Abstand der zwei D-Linien beträgt bekanntlich  $6 \text{ Å}$ .

§ 5. *Der Effekt im Heliumspektrum.* Helium besitzt als „Helium“ eine Hauptserie und zwei Nebenserien, als „Parhelium“ ebenfalls eine Hauptserie und zwei Nebenserien. Wie ich zusammen mit A. Fischer und H. Kirschbaum<sup>2)</sup> nachweisen konnte, wird die Seriengruppe des „Heliums“ von dem einwertigen Heliumatomion emittiert, die Seriengruppe des „Parheliums“ von dem positiv zweiwertigen Heliumatomion. Von allen diesen sechs Serien konnte ich mindestens je eine Linie im elektrischen Felde untersuchen.

1) Sie erscheint gegenüber der unzerlegten Linie um einen kleinen Betrag nach längeren Wellen verschoben. Die Zerlegung der Linien  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  erfolgt also nicht genau symmetrisch. Bemerkenswert ist weiter, daß sowohl im senkrecht zum Feld schwingenden Triplet wie im parallel dazu schwingenden Duplet die Komponente der größten Wellenlänge intensiver ist als die Komponente kleinerer Wellenlänge.

2) J. Stark, A. Fischer u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 40, p. 507. 1913.



Die Linie  $\lambda$  3889 Å. aus der einwertigen scharfen Hauptserie des Heliums erschien bei einem Feld von 13000 Volt  $\times$  cm $^{-1}$  jedenfalls nicht in intensive gleich starke Komponenten zerlegt. Da sie indes nur in geringer Intensität herauskam, so ist möglich, daß schwache seitliche Komponenten infolge Unterbelichtung unsichtbar blieben. Das vorstehende Resultat bedarf also der Nachprüfung.

Die Linien  $\lambda$  4472 und 4026 Å. der einwertigen diffusen (ersten) Nebenserie des Heliums werden in drei parallel dem Feld schwingende Komponenten und in drei senkrecht zum Feld schwingende Komponenten zerlegt. Die Fig. 4 gibt über die Art und die Größe der Zerlegung der Linie  $\lambda$  4026 Å. eine Übersicht. Für  $\lambda$  4026 Å. betrug die Dispersion 1:6,2 mm:Å., für die andere Linie 1:14,2 mm:Å. Bei einer



Feldstärke von 13000 Volt  $\times$  cm $^{-1}$  waren die zwei rechtsstehenden intensiven Komponenten der Linie  $\lambda$  4472 Å. noch nicht getrennt, sondern erst eben angedeutet bei einer Feldstärke von 31000 Volt  $\times$  cm $^{-1}$ .

Die Linie  $\lambda$  4713 Å. (Dispersion 1:19 mm:Å.) der scharfen (zweiten) Nebenserie des Heliums zeigt auf meinen Spektrogrammen keine merkbare Zerlegung. Dasselbe ist der Fall bei der nur schwach herauskommenden Linie  $\lambda$  4121 Å. derselben Nebenserie. Vielleicht ergibt aber eine größere Lichtstärke, Dispersion und Feldstärke ein positives Resultat bei diesen Linien.

An der Linie  $\lambda$  5016 Å. der zweiwertigen scharfen Hauptserie des „Parheliums“ ist bei einer Feldstärke von 13000 Volt  $\times$  cm $^{-1}$  auf meinen Spektrogrammen noch keine Zerlegung merkbar; bei 31000 Volt  $\times$  cm $^{-1}$  Feldstärke erscheint indes das parallel dem Feld schwingende Kalkspatbild der Linie (Dispersion 1:26 mm:Å.) um einen sehr kleinen Betrag nach kürzeren Wellen verschoben, während das andere Kalkspatbild (normal zum Feld schwingend) unverschoben erscheint. Größere Dispersion, als sie mir zur Verfügung stand, im Verein mit größerer Feldstärke muß die Zerlegung der Linie  $\lambda$  5016 Å. erneut untersuchen.

Die Linien  $\lambda 4922$  und  $4388 \text{ \AA}$ . der zweiwertigen diffusen (ersten) Nebenserie werden bereits durch eine Feldstärke von 13000 Einheiten in relativ weit auseinanderliegende Komponenten zerlegt. Für  $\lambda 4388 \text{ \AA}$ . (Dispersion  $1:12,7 \text{ mm}:\text{\AA}$ .) gibt die Fig. 5 eine Übersicht über die Zerlegung. Es ist möglich, daß einzelne der Komponenten bei Anwendung einer noch größeren Dispersion noch weiter zerlegt werden.  $\lambda 4922 \text{ \AA}$ .

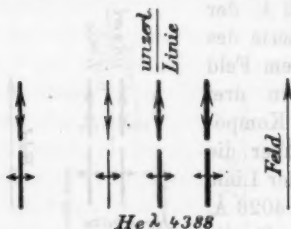


Fig. 5.

erscheint auf dem Spektrogramm als ein Duplet aus einer intensiven und einer schwachen Komponente; es sind bei ihr offenbar infolge der kleinen Dispersion ( $1:24,5 \text{ mm}:\text{\AA}$ .) die drei rechtsstehenden Komponenten in Fig. 5 in eine einzige Linie zusammengefloßen. Die zu derselben Serie gehörende Linie

$\lambda 4144 \text{ \AA}$ . wird durch das elektrische Feld ebenfalls zerlegt. Dies ist aus folgendem Verhältnis zu schließen. Auf den Spektrogrammen ohne Feld erscheint sie ebenso intensiv wie  $\lambda 4121 \text{ \AA}$ ., auf denjenigen mit Feld dagegen fehlt sie; es sind ihre Komponenten infolge von Unterbelichtung offenbar unsichtbar geblieben.

Die Linie  $\lambda 4438 \text{ \AA}$ . der zweiwertigen scharfen (zweiten) Nebenserie erscheint auf meinen Spektrogrammen nicht merklich zerlegt.

Es fällt auf, daß bei allen untersuchten elektrisch zerlegten He-Linien die parallel dem Feld schwingenden Komponenten fast durchweg scheinbar dieselbe spektrale Lage wie die normal dazu schwingenden Komponenten haben. Bei einigen Komponenten ist allerdings eine geringe Verschiebung gegeneinander auf meinen Spektrogrammen angedeutet. Bei größerer Dispersion und stärkerem Feld mögen die parallel und normal schwingenden Komponenten auseinandertreten und zum Teil selbst wieder zerlegt erscheinen.

§ 6. *Abhängigkeit des Effektes von der Feldstärke.* Auf die wichtige Frage nach der Abhängigkeit des neuen Effektes von der Feldstärke wage ich noch keine endgültige Antwort zu

geben; ich kann das nachstehende Resultat nur als wahrscheinlich oder vorläufig bezeichnen.

Wie ich nämlich oben dargelegt habe, hat das Vorhandensein des elektrischen Feldes in dem leuchtenden Gas eine unselbständige Strömung durch dieses zur Voraussetzung. Ist also der Glimmstrom, welcher die Licht emittierenden Kanalstrahlen ins Spannungsfeld liefert, nicht konstant, sondern wird er von einem Induktorium während der kurzen Zeitdauer der Unterbrechung des Primärstromes hergestellt, so ist nur während des Moments des Aufleuchtens im Spannungsfeld Strom in diesem vorhanden. Und die Spannungsdifferenz zwischen den Enden des Feldes ist während dieses Moments kleiner als während der Stromlosigkeit im statischen Zustand. Ein im Kreis der unselbständigen Strömung liegendes Ampere-meter, ferner das Elektrometer an den Enden des Spannungsfeldes zeigt bei stationärem Betrieb zwar einen konstanten Ausschlag; in Wirklichkeit schwanken jedoch Stromstärke bzw. Spannungsdifferenz rasch zwischen Null und einem Maximalwert bzw. zwischen der Spannungsdifferenz im statischen Zustand und derjenigen im Moment des Aufleuchtens auf und nieder. Die vom Elektrometer angezeigte Spannungsdifferenz ist darum nicht diejenige, welche im Moment des Leuchtens vorhanden ist, sondern etwas größer. Sie ist um so größer, je größer der Vorschaltwiderstand und derjenige der Stromquelle ist, wie leicht zu sehen ist. In meinen Beobachtungen war die mittlere Stärke der unselbständigen Strömung zwar klein; ihre momentane Stärke konnte aber doch Werte annehmen, welche auf den Ohmschen Widerstand des Kreises außerhalb des Spannungsfeldes einen erheblichen Spannungsabfall legten. Dies ist schon daraus zu schließen, daß das Elektrometer im statischen Zustand des Spannungsfeldes eine größere Spannungsdifferenz (3700—3800 Volt) anzeigte als im stationären Betrieb (3450—3600 Volt).

Die oben angegebenen Werte der elektrischen Feldstärke, die aus der stationären Spannungsdifferenz und der Länge des Spannungsfeldes berechnet wurden, sind darum etwas zu groß. Zum Zweck einer genauen Messung der elektrischen Feldstärke im leuchtenden Spannungsfeld wird es notwendig sein, den Glimmstrom, welcher die Licht erregenden Kanal-

strahlen in das Spannungsfeld liefert, mit einer Gleichspannungsquelle zu erzeugen. Sowie ich in den Besitz weiterer Hochspannungsbatterien und Dynamomaschinen gelangt bin, werde ich meine Angaben über die elektrische Feldstärke für bestimmte Zerlegungen verbessern.

Ein weiteres Bedenken mag dem Leser die Frage nach der Homogenität des elektrischen Feldes zwischen der Hilfskathode (*H*) und der Glimmstromkathode (*K*) in Fig. 1 erwecken. Ist denn die Feldstärke entlang dem Spannungsfeld und besonders in der Nähe der zwei Elektroden konstant? Krümmen sich denn die elektrischen Kraftlinien nicht nach den Rändern der Löcher in der Glimmstromkathode ab? Im statischen Zustand, in welchem das Gas zwischen den zwei Elektroden und in den Kathodenkanälen ein Dielektrikum ist, trifft dies sicherlich zu. Im Zustand der Ionisierung durch die Kanalstrahlen ist indes das Gas im Spannungsfeld und in den Kathodenkanälen ein Leiter. Ob in diesem Falle das elektrische Feld zwischen den zwei Elektroden *H* und *K* homogen

Stromquelle	Elektroden- spannung Volt	Elektroden- abstand mm	Feldstärke Volt $\times$ cm $^{-1}$	Zerlegung Å.	Zerlegung	Bemerkung
					Feldstärke	
Batterie . . . . .	3500	2,6	13000	3,6	$2,7 \cdot 10^{-4}$	H $\beta$ $\lambda$ 4861 Å. Der Abstand zwischen d. äußeren Komponenten.
Batterie u. Dynamo	7600	2,6	29000	7,0	2,4	
Batterie . . . . .	3450	1,1	31000	8,5	2,7	
Batterie . . . . .	3500	2,6	13000	2,1	1,6	He $\lambda$ 4472 Å. Abstand zwischen d. dritten Komponenten u. der Mitte zwischen der ersten und zweiten.
Batterie u. Dynamo	7600	2,6	29000	3,3	1,2	
Batterie . . . . .	3450	1,1	31000	3,4	1,1	

ist oder nicht, läßt sich nur durch eine experimentelle Untersuchung entscheiden. Hierzu kann die Zerlegung von Spektrallinien durch eben dieses Feld selbst dienen. Ist nämlich dieses inhomogen, so müssen die Komponenten der von ihm zerlegten Spektrallinien stark verbreitert sein oder in der einen Richtung geneigt nach der unzerlegten Linie zu verlaufen. Sind sie indes relativ scharf und parallel der unzerlegten Linie, dann darf man

folgern, daß das sie beeinflussende elektrische Feld homogen war. Dies zeigte sich nun bei allen meinen Aufnahmen sowohl für 2,6 wie für 1,1 mm Abstand der zwei Elektroden  $H$  und  $K$ .

Nach dieser Zergliederung seien nun die von mir in der besprochenen Hinsicht gewonnenen Resultate mitgeteilt. In der vorstehenden Tabelle sind Beobachtungen an der Wasserstofflinie  $H_\beta$  und solche für die Heliumlinie  $\lambda$  4472 Å. zusammengestellt.

Es scheint gemäß dieser Tabelle, daß die elektrische Zerlegung einer Spektrallinie (Komponentenabstand), gemessen in Wellenlängen, in erster Annäherung proportional der ersten Potenz der Feldstärke ist.

§ 7. *Abhängigkeit des Effektes von der Wellenlänge und der Serienzugehörigkeit.* Durch die bis jetzt gewonnenen Resultate ist folgender Satz, wenn auch noch nicht endgültig, bewiesen, so doch wahrscheinlich gemacht: Die Glieder derselben Serie zeigen denselben Effekt des elektrischen Feldes, was die Zahl, Schwingungsrichtung und das Intensitätsverhältnis ihrer Komponenten betrifft. Beispiele hierfür sind die Linien  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  der diffusen Wasserstoffnebenseerie, die Linien  $\lambda$  4472 und 4026 Å. der diffusen Nebenseerie des einwertigen Heliumatomions, die Linien  $\lambda$  4922 und 4388 Å. der diffusen Nebenseerie des zweiwertigen Heliumatomions. Wird eine Linie einer Serie für die angewandte Feldstärke und Dispersion nicht merklich zerlegt, so ist dies auch bei anderen Linien derselben Serie der Fall (He  $\lambda$  4713 und 4121 Å.). Verschiedene Serien desselben Atoms zeigen dagegen, wie das Beispiel des Heliums lehrt, im allgemeinen eine verschiedene Zerlegung.

Will man darum die Größe des neuen Effektes in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge prüfen, so kann hierfür nur der Vergleich von Linien derselben Serie in Frage kommen. Ich teile im folgenden Messungen für eine Feldstärke von 13000 Volt  $\times$  cm<sup>-1</sup> mit.

Der Abstand der äußersten Komponenten der zerlegten Linie  $H_\beta$   $\lambda$  4861 Å. beträgt 3,6 Å., derjenige dieser Komponenten bei der Linie  $H_\gamma$   $\lambda$  4341 Å. beträgt 5,2 Å. Hier nimmt also die Größe des Effektes mit abnehmender Wellenlänge beträchtlich zu. Dasselbe gilt für die inneren Komponenten der zwei Linien, ihre Abstände betragen 1,77 Å. für  $H_\beta$  3,77 Å. für  $H_\gamma$ .

Der Abstand der schwächeren Komponente der He-Linie  $\lambda 4472 \text{ \AA}$ . von der Mitte zwischen den zwei stärkeren Komponenten beträgt  $2,1 \text{ \AA}$ .; bei der Linie  $\lambda 4026 \text{ \AA}$ . beträgt derselbe Abstand  $2,1 \text{ \AA}$ . Hier ändert sich also die Größe der Zerlegung, wenn überhaupt, nur wenig mit der Wellenlänge.

Bei der He-Linie  $\lambda 4388 \text{ \AA}$ . ist die zweite Komponente (gezählt von längeren nach kürzeren Wellen) von der vierten Komponente  $5,3 \text{ \AA}$ . entfernt; bei der Linie  $\lambda 4922 \text{ \AA}$ . beträgt dagegen dieser Abstand nur  $2,4 \text{ \AA}$ . In diesem Falle nimmt also die Größe des Effektes wieder beträchtlich mit abnehmender Wellenlänge zu.

Dem Leser wird bereits das Zusammengehen der Worte diffuse Serie und Zerlegung aufgefallen sein. Es scheint in der Tat folgende Regel eine allgemeine Gültigkeit zu besitzen: An Linien, welche zu diffusen Serien gehören, bringt das elektrische Feld eine große Zerlegung hervor, während die Linien scharfer Haupt- und Nebenserien für die von mir benutzten Hilfsmittel keinen merkbaren oder einen nur sehr viel kleineren Effekt zeigen. Hierbei habe ich die Bezeichnungen diffus und scharf nach dem Vorgang von Rydberg angewendet. Die Linien der diffusen Serien erfahren nämlich bei Erhöhung der Gasdichte zumeist eine erhebliche Verbreiterung, während diejenigen der scharfen Serien hierbei weniger von der Verbreiterung betroffen werden.

Es scheint gemäß dem Vorstehenden ein Zusammenhang zwischen der Verbreiterung von Linien durch Erhöhung der Gasdichte und der Größe des Effektes eines elektrischen Feldes auf sie zu bestehen. Bereits vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> habe ich die Vermutung geäußert, daß jene Art von Linienverbreiterung durch den Einfluß bewirkt wird, welchen die elektrischen Felder von Atomen auf benachbarte leuchtende Atome ausüben.

§ 8. *Neue Aufgaben.* Durch die Auffindung des neuen Effektes werden der experimentellen und theoretischen Forschung mehrere neue umfassende Aufgaben gestellt.

Zunächst wird es nötig sein, die oben mitgeteilten vorläufigen Beobachtungen nachzuprüfen, zu verbessern und zu erweitern. Dann muß für eine große Zahl von Spektrallinien

1) J. Stark, Ann. der Phys. 21. p. 422. 1906.



verschiedener Elemente ihr Transversalaffekt von Seite eines elektrischen Feldes unter sachgemäßer Wahl von dessen Stärke und mit geeigneter Dispersion untersucht werden. An anderer Stelle werde ich eine Methode mitteilen, um ein beliebiges Element in den Kanalstrahlen zum Leuchten zu bringen.

Eine wichtige Aufgabe ist weiter die Untersuchung des Longitudinaleffektes eines elektrischen Feldes. Es erscheint ja leicht, auf Grund des Transversaleffektes die Zerlegung und Polarisation im Longitudinaleffekt vorherzusagen. Sind die Komponenten in diesem unpolarisiert oder unerwarteterweise zirkular polarisiert für gewisse Linien, so wird damit ein Licht auf die Natur des elektrischen Feldes im Verhältnis zu dem magnetischen geworfen. Freilich bietet die Untersuchung des Longitudinaleffektes große Schwierigkeiten; nicht allein stört hierbei das Dazwischentreten des Kanalstrahlen-Dopplereffektes, es macht auch das aus dem Raum vor der Kathode durch deren Kanäle gelangende Licht neben demjenigen aus dem Spannungsfeld Schwierigkeiten. Gleichwohl haben Hr. Dr. Wendt und ich Beobachtungen über den Longitudinaleffekt vorbereitet und hoffen, die entgegenstehenden Schwierigkeiten überwinden zu können.

Nachdem einmal ein Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien für eine große Stärke desselben festgestellt ist, wird es wohl bei Anwendung ausreichender Dispersion gelingen, ihn auch für das schwächere Feld in der ersten Kathodenschicht und in der positiven Säule des Glimmstromes oder Lichtbogens nachzuweisen. Es wird sich zeigen lassen, daß bei beträchtlicher Erhöhung der elektrischen Feldstärke in diesen Stromgebieten gewisse, für den neuen Effekt besonders empfindliche Spektrallinien in den Komponenten zerlegt werden.

Und es mag sein, daß der Einfluß des elektrischen Feldes auf gewisse, dafür sehr empfindliche Spektrallinien bereits in die eine oder andere Untersuchung über den Zeemaneffekt dieser Linien hineingespielt hat, wenn die positive Säule des Glimmstromes oder Lichtbogens als Lichtquelle diente. Denn steht die positive Säule senkrecht zum magnetischen Feld, so wird durch dessen ablenkende Wirkung ihr Quer-

schnitt stark verringert, und gleichzeitig steigt dann die elektrische Feldstärke in ihr außerordentlich an. Sie erreicht zwar noch nicht die hohen von mir in dieser Untersuchung benutzten Werte; indes verlangt die Messung des Zeemaneffektes eine große Dispersion. Für diese mag dann wohl die beim Einschalten des magnetischen Feldes sich einstellende Erhöhung der elektrischen Feldstärke ausreichend sein, die Zeemankomponenten weiter zu zerlegen oder dissymmetrisch zu verschieben, nicht bei allen Linien, wohl aber bei elektrisch besonders empfindlichen („diffusen“). Und werden mit ansteigender magnetischer Feldstärke die Zeemankomponenten proportional mit ihr verschoben, so können sie durch die gleichzeitig ansteigende elektrische Feldstärke ebenfalls verschoben und zerlegt werden. Werden hierbei verschiedene Zeemankomponenten derselben Linie elektrisch verschieden beeinflußt, in mehr oder weniger Komponenten zerlegt, so können kuriose scheinbare Änderungen der Intensitätsverhältnisse der Zeemankomponenten in starken magnetischen Feldern sich einstellen. Sollten derartige Vorgänge in die wechselseitige Beeinflussung von Zeemankomponenten der Komponenten einer Linie in einem starken magnetischen Feld hineinspielen, eine Erscheinung, die zuerst von G. Wendt<sup>1)</sup> beobachtet und dann von anderen Autoren eingehend untersucht wurde? Es ist jedenfalls möglich, daß dies der Fall war. Darum erscheint es notwendig, nachzuprüfen, ob der neue Effekt die Beobachtung des Zeemaneffektes in einzelnen Fällen nicht störte.

Weiter liegt es nahe, zu untersuchen, ob nicht das elektrische Wechselfeld eines intensiven Lichtbündels an den Spektrallinien eines von ihm durchstrahlten Gases eine Verbreiterung hervorbringt. Dieses ist nämlich unter der Voraussetzung zu erwarten, daß die Zeit für die Herstellung einer Atomdeformation (Eigenperiode der Deformationsschwingung) durch das elektrische Feld, welche die Linienzerlegung bedingt, klein ist im Verhältnis zu den Perioden in dem beleuchtenden Lichtbündel. Besteht eine merkliche Trägheit des Effektes für ausgewählte Bedingungen nicht, so läßt sich an

1) G. Wendt, Ann. d. Phys. 37. p. 535. 1912; 40. p. 607. 1913.

der Größe der Linienverbreiterung prüfen, ob in einem Lichtbündel Stellen großer Energiekonzentration im Verhältnis zur mittleren Energiedichte vorkommen.

Wie Hr. Rubens mir gegenüber mit Recht bemerkt hat, ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich der neue Effekt auch an Spektrallinien gewisser Stellen der Sonnenatmosphäre beobachten läßt analog dem Zeemaneffekt auf der Sonne. Wenn gemäß diesem Effekt auf der Sonne magnetische Felder von 3000 Gauß vorkommen sollen, warum sollen nicht auch elektrische Felder von  $300\text{--}3000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  in der Sonnenatmosphäre auftreten? Eine Feldstärke von  $3000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  bringt die äußeren Komponenten von  $H_\gamma$  auf einen Abstand von  $1,2 \text{ \AA.}$ , während der Abstand der äußeren Komponenten des normalen Zeeman triplets bei 3000 Gauss und  $\lambda$  4000  $\text{\AA.}$  erst  $0,05 \text{ \AA.}$  beträgt.

Die beschriebene Zerlegung von Spektrallinien durch ein elektrisches Feld stellt auch die Theorie vor eine große neue Aufgabe. Sie hat auf gewissen Voraussetzungen, die nach den Fingerzeigen der experimentellen Resultate über den neuen Effekt sachgemäß gewählt sind, wenigstens eine qualitativ richtige, quantitativ angenäherte analytische Formulierung zu finden.

Der Vergleich des neuen Effektes mit dem Zeemareffekt liegt nahe. Der Umstand, daß hier das magnetische, dort das elektrische Feld eine Spektrallinie in Komponenten zerlegt, ist die einzige Analogie zwischen den zwei Erscheinungen; im übrigen sind sie in allen Einzelheiten voneinander verschieden. Die elektrischen Zerlegungen sind für verschiedene Serienlinien um eine Größenordnung voneinander verschieden, die magnetische Zerlegung ist für alle Serienlinien von derselben Größenordnung. Der Abstand der Zeemankomponenten einer Linie innerhalb einer Serie ist proportional dem Quadrat ihrer Wellenlänge, der Abstand ihrer Komponenten im elektrischen Feld nimmt wenigstens für zahlreiche Linien mit abnehmender Wellenlänge zu. Homologe Serienlinien verschiedener chemischer Elemente zeigen in zahlreichen Fällen denselben Zeemaneffekt unter gewissen Einschränkungen: So werden die Linien der Heliumserien transversal magnetisch in normale Triplets zerlegt, ebenso wie die Linien der Wasserstoffserie. Im neuen

Effekt zeigen dagegen die Linien der zwei Elemente ein gänzlich verschiedenes Verhalten. Diejenigen des Wasserstoffs werden ganz anders als diejenigen des Heliums zerlegt.

Sollte in dem Effekt des elektrischen Feldes auf die Spektrallinien eines chemischen Elementes die Eigenheit seiner elektrischen Atomstruktur, durch welche es sich von einem anderen Element unterscheidet, zum Ausdruck kommen? Sollte es nicht gelingen, aus der Änderung der optischen Dynamik des Atominneren durch ein äußeres elektrisches Feld, in dessen Zwang es gespannt wird, im Zusammenhalt mit seiner optischen Dynamik im magnetischen Feld und unter Heranziehung der Rydbergschen Serienlehre die relative Anordnung und Bewegung seiner Teile zu konstruieren? Eine so hochgespannte Hoffnung wird in naher Zeit wohl kaum in Erfüllung gehen, aber vielleicht bringt uns die eingehende Untersuchung des Einflusses des elektrischen Feldes auf die Spektrallinien der chemischen Elemente doch einen Schritt vorwärts in der Entwicklung der Atomdynamik.

Am Schlusse dieser Mitteilung möchte ich meinem Assistenten Hrn. Kirschbaum auch an dieser Stelle meinen Dank für seine Unterstützung bei den vorstehenden Untersuchungen zum Ausdruck bringen. Ohne sein Geschick und seine unermüdliche Ausdauer bei den langfristigen Expositionen wäre es mir unmöglich gewesen, in verhältnismäßig kurzer Zeit meine Untersuchungen durchzuführen.

Aachen, Physikal. Institut d. Techn. Hochschule,  
5. Nov. 1913.

(Eingegangen 10. Februar 1914.)

**2. Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. II. Längseffekt;<sup>1)</sup>  
von J. Stark und G. Wendt.**

§ 1. *Problem.* An anderer Stelle<sup>2)</sup> hat der eine von uns in einer ersten Mitteilung den Quereffekt (Transversaleffekt) des elektrischen Feldes auf Serienlinien des Wasserstoffes und Heliums beschrieben. Auf Grund der Resultate über diesen Quereffekt ließen sich für den Längseffekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien folgende Verhältnisse erwarten. Diejenigen Komponenten einer elektrisch zerlegten Linie, welche im Quereffekt elektrisch senkrecht zu den elektrischen Kraftlinien geradlinig schwingen, erscheinen allein im Längseffekt und sind in diesem unpolarisiert.

Wenn diese Vorhersage auch viel Wahrscheinlichkeit für sich hatte, so erschien es doch notwendig, sie experimentell zu prüfen. Denn es durfte nicht ohne weiteres als gänzlich ausgeschlossen gelten, daß in einigen Fällen gewisse Komponenten einer zerlegten Linie im Längseffekt zirkular polarisiert sind. Unterliegt nämlich einerseits das Atom einer Serienlinie etwa als Dipol einer orientierenden Kraft im elektrischen Feld, wie es wahrscheinlich ist, hat also eine Atomachse das Bestreben sich parallel der Achse des elektrischen Feldes zu stellen, und vermag dasjenige Elektron in ihm, welches die Serienlinie emittiert, infolge eines Zwanges der Atomstruktur nur in einer Richtung um jene Atomachse zu rotieren, so muß die von diesem Elektron in der Feldachse emittierte Spektrallinie wenigstens zum Teil zirkular polarisiert sein.

Nun sei als Resultat unserer Untersuchung vorweg mitgeteilt, daß die Komponenten einer Serienlinie im Längseffekt wenigstens für Wasserstoff und Helium unpolarisiert sind.

1) Aus den Nachrichten der K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Sitzung am 20. Dezember 1913.

2) J. Stark, Ber. d. Berl. Akad. 47. p. 932. 1913; vorausgehende Abhandlung I.

Hieraus ergibt sich gemäß vorstehender Überlegung die Folgerung, daß die Elektronen, welche die Zentra der Serienemission sind, bei diesen Elementen um eine Atomachse parallel der Feldachse sowohl in der einen als in der entgegengesetzten Richtung zu rotieren vermögen.

Der Längseffekt des elektrischen Feldes auf Serienlinien ist demnach von dem Zeemaneffekt in bemerkenswerter Weise verschieden: während in diesem die Komponenten einer zerlegten Serienlinie rechts und links zirkular polarisiert sind, erweisen sie sich im Längseffekt des elektrischen Feldes unpolarisiert. Und wie ebenfalls gleich hier bemerkt sei, ist dies Resultat der Beobachtung, Fehlen der Polarisation im Längseffekt des elektrischen Feldes, in Übereinstimmung mit der von W. Voigt<sup>1)</sup> gegebenen Theorie der Zerlegung von Spektrallinien durch ein elektrisches Feld.

Die experimentelle Untersuchung des Längseffektes des elektrischen Feldes auf Serienlinien hat auch für die Auffindung des neuen Effektes an gewissen Stellen der Sonnenatmosphäre Bedeutung. Es scheint nämlich, daß dort ähnlich wie in der Erdatmosphäre die elektrischen Kraftlinien überwiegend radiale Richtung haben. Ist dies der Fall, so wird ein Beobachter, der in ein radiales elektrisches Feld auf der Mitte der Sonnenscheibe schaut, den Längseffekt und, wenn er in ein radiales Feld am Rande der Sonnenscheibe blickt, den Quereffekt beobachten.

§ 2. *Methoden.* In der erwähnten ersten Mitteilung hat der eine von uns folgendes methodische Prinzip zur Herstellung eines starken elektrischen Feldes in einem leuchtenden Gas angegeben: die Lichtemission in einem verdünnten Gas wird durch Kanalstrahlen angeregt, auf das so außerhalb eines Glimmstromes leuchtende Gas in engem Raume wird das elektrische Feld einer unselbständigen Strömung gelegt. Zum Zweck der Beobachtung des Quereffektes des elektrischen Feldes wurde das vorstehende Prinzip so ausgeführt, daß die Achse der Licht emittierenden Kanalstrahlen in die Achse des elektrischen Feldes gelegt wurde; die Sehrichtung stand also gleichzeitig senkrecht auf der Achse des Feldes und auf der Bewegungsrichtung der

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 4. p. 197. 1901.



Kanalstrahlen. Wollte man bei dieser Anordnung den Längseffekt des elektrischen Feldes beobachten, so würde dies durch folgende Umstände sehr erschwert; einmal würde neben dem Licht aus dem starken elektrischen Feld noch intensives Licht durch die Löcher in der Kathode aus dem Raum vor der Kathode (erste Kathodenschicht) in die Sehrichtung gelangen, zweitens würde der Effekt des elektrischen Feldes durch den Dopplereffekt der leuchtenden Kanalstrahlenteilchen gestört werden.

Um den vorstehenden Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, haben wir das obige methodische Prinzip in folgender Ausführung bei unserer Untersuchung des Längseffektes zur Anwendung gebracht. Wir haben nämlich das elektrische Feld senkrecht zur Achse der Kanalstrahlen gestellt und in der Achse des Feldes parallel zur Hinterfläche der Glimmstromkathode durch Löcher in der Anode des Spannungsfeldes hindurch die Serienemission in diesem beobachtet. Die Einzelheiten der von uns gewählten Versuchsanordnung waren folgende.

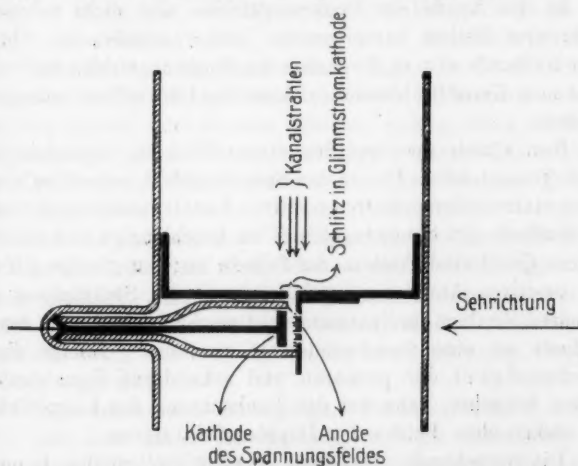


Fig. 1.

Fig. 1 gibt den axialen Schnitt durch die Glimmstromkathode und das Spannungsfeld. In der Mitte des Bodens der Glimmstromkathode ist ein 3 mm langer, 1,5 mm breiter Schlitz

angebracht, durch dieses tritt ein Kanalstrahlenbündel von gleichem Umriß in das Spannungsfeld hinter der Kathode. Auf deren Rückseite ist nämlich die Aluminiumanode des Spannungsfeldes aufgenietet, so daß die Kanalstrahlen gerade an ihrer Oberfläche entlang laufen. Parallel ihr gegenüber in 1,5 mm Abstand ist als Kathode des Spannungsfeldes eine Aluminiumscheibe von 8 mm Durchmesser aufgestellt, so daß ebenfalls das Kanalstrahlenbündel an ihrer Oberfläche entlang läuft. Über die Aluminiumscheibe ist ein vorne abgeschliffenes Glasrohr so weit geschoben, daß sein vorderer Rand (punktirt) die Anodenfläche berührt. Indes ist in dem Glasrohr unterhalb des Schlitzes in der Glimmstromkathode eine 3 mm lange, 1,5 mm breite Öffnung gelassen, so daß das Kanalstrahlenbündel unbehindert in das Spannungsfeld eintreten kann. Es ist sorgfältig darauf geachtet, daß die über die Aluminiumscheibe geschobene Glasröhre diese und die über ihr sitzende Glimmstromkathode nicht berührt, sondern überall 0,5—0,75 mm Abstand von ihnen hält.

In der Anode des Spannungsfeldes sind dicht nebeneinander drei Reihen 1 mm weiter Löcher angebracht. Durch diese hindurch, also in der Achse des Spannungsfeldes und senkrecht zum Kanalstrahlenbündel kann der Längseffekt beobachtet werden.

Nun könnte man auf den ersten Blick zu folgendem Einwand geneigt sein: Die in das Spannungsfeld normal zu seiner Achse eintretenden primären positiven Kanalstrahlen werden nach der Kathode des Spannungsfeldes zu beschleunigt und nehmen so eine Geschwindigkeit in der Sehaxe an; das gleiche gilt von den positiven Atomionen, welche durch die Stoßwirkung der primären Strahlen im Spannungsfeld geschaffen und nach dessen Kathode zu eine Geschwindigkeit gewinnen. Infolge dieser Geschwindigkeit der primären und sekundären Kanalstrahlen in der Sehachse, kann bei der Beobachtung des Längseffektes des elektrischen Feldes der Dopplereffekt stören.

Die vorstehende Überlegung ist prinzipiell richtig; in quantitativer Hinsicht kann indes dank der Wahl der Versuchsbedingungen der vermutete Dopplereffekt nicht in störender Weise sich bemerkbar machen. Die in der Sehachse von einem einfach geladenen positiven Kanalstrahlenion gewonnene Ge-

geschwindigkeit ist nämlich  $v = e/m Et$ , wo  $e/m$  die spez. Ladung des Ions,  $E$  die Stärke des Spannungsfeldes,  $t$  die Zeitdauer der Beschleunigung ist. Wählt man darum den Weg  $l$  der primären Strahlen im Spannungsfeld bis zur Sehachse nur kurz, indem man die Sehachse nahe an die Eintrittsstelle der Kanalstrahlen schiebt und den primären Strahlen eine große Geschwindigkeit  $v_0$  (6000—10000 Volt Kathodenfall) gibt, so wird  $t = l/v_0$  und damit auch  $v$  klein.  $t = l/v_0$  ist zudem die größte mögliche Beschleunigungszeit, für den Fall, daß der primäre Kanalstrahl auf dem ganzen Wege  $l$  unverändert positiv geladen bleibt. In Wirklichkeit aber sind die meisten primären Kanalstrahlen, wie durch verschiedene Forscher, insbesondere durch W. Wien festgestellt worden ist, bei einem Druck, bei welchem noch Lichtemission statt hat, nur einen Teil der Zeit  $t$  ihrer Bewegung durch ein Gas längs eines Weges  $l$  positiv geladen. Dieser Umstand bedingt für die meisten primären Kanalstrahlen noch eine weitere Verkleinerung der Geschwindigkeit  $v$  in der Sehachse. Zudem haben die primären Strahlen und vor allem die sekundären Kanalstrahlen, die ja im Gesichtsfeld verbleiben, eine störend große Geschwindigkeit in der Feldachse erst in unmittelbarer Nähe der Oberfläche der Kathode des Spannungsfeldes gewonnen. Die Lichtemission aus der relativ sehr dünnen Schicht, welche einen störenden Dopplereffekt geben könnte, ist darum unmerklich schwach im Verhältnis zur Lichtemission aus dem übrigen Teil des Spannungsfeldes.

Daß die vorstehenden Überlegungen für unsere Versuchsbedingungen zutreffend sind, lehrt jedenfalls der Erfolg unserer Beobachtungen. Auf unseren Spektrogrammen ist nämlich nicht einmal bei den dafür besonders empfindlichen Wasserstofflinien auch nur eine Andeutung eines störenden Dopplereffektes wahrnehmbar.

Nach den obigen Darlegungen ist ohne weiteres ersichtlich, daß man nicht die Kathode, sondern die Anode des Spannungsfeldes mit Löchern für die Beobachtung des Längseffektes zu versehen hat. Es treten nämlich dann nicht die leuchtenden sekundären Kanalstrahlen, sondern nur die im Spannungsfeld erzeugten Kathodenstrahlen durch die Löcher der Anode in den feldlosen Gasraum bis zur Glaswand aus. Diese bringen

aber ihrer geringen Absorption wegen hier nur eine schwache Lichtemission hervor. Zudem läßt sich diese, wenn sie auftritt, im Spektrogramm von der Lichtemission aus dem Spannungsfeld dank der von uns gewählten optischen Anordnung unterscheiden.

Wie bei der Beobachtung des Quereffektes wurde nämlich auch in der vorliegenden Arbeit das Spannungsfeld scharf auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Wegen der geringen Tiefe des Spannungsfeldes erschienen auch noch die Löcher in seiner Anode scharf in dem Bild auf dem Spalt. Darum waren die Spaltbilder in den Linien des Lichtes aus dem Spannungsfeld ihrer Länge nach nicht kontinuierlich, sondern der Länge nach in kurze Streifchen mit ungeschwärzten Zwischenräumen geteilt, wobei die Länge des Streifchens gleich dem Durchmesser eines Lochbildes auf dem Spalt war. Die Linien der Lichtemission infolge der Wirkung der Kathodenstrahlen zwischen den Löchern in der Anode und der Glaswand erschienen dagegen nicht in dieser Weise von lichtleeren Stellen unterbrochen, sondern in ihrer ganzen Länge ausgezeichnet. Dies war insbesondere bei der He-Linie  $\lambda$  5016 Å. der Fall.

Die Abbildung des Spannungsfeldes erfolgte wieder wie früher unter Vorschaltung einer Kalkspat-(Wollaston)-Platte vor das abbildende Objektiv, es wurden also auf dem Spalt unmittelbar übereinander ein vertikal und ein horizontal schwingendes Bild von dem leuchtenden Spannungsfeld entworfen. Waren demnach die in dem Spannungsfeld emittierten Komponenten von zerlegten Serienlinien zum Teil horizontal, zum Teil vertikal geradlinig polarisiert, so fehlten die einen in dem oberen, die anderen in dem unteren Spaltbild. Setzen sich dagegen alle Komponenten in dem oberen Spaltbild geradlinig in das untere Spaltbild fort, so waren die Komponenten entweder unpolarisiert oder zirkular polarisiert. Um wieder zwischen diesen zwei Möglichkeiten zu entscheiden, wurde vor die Kalkspatplatte eine Viertelwellenlängen-Glimmerplatte für Blau so gesetzt, daß ihre Achsenebene unter  $45^\circ$  zur Horizontalen lag, daß sie also rechts und links zirkular polarisiertes Licht in vertikal und horizontal geradlinig polarisiertes Licht verwandelte. Setzen sich nunmehr alle Komponenten in dem oberen und unteren Spaltbild geradlinig ineinander fort mit gleicher Intensität, so ist daraus zu folgern, daß die von dem

elektrischen Feld erzwungenen Komponenten einer Serienlinie in der Achse des Feldes unpolarisiert emittiert werden.

An einem Mangel leidet das vorstehende Verfahren zur Untersuchung des Längseffektes, der sich wohl kaum beseitigen lassen wird. Bei der Beobachtung längs der Feldachse ist die Dicke der leuchtenden Schicht nur gering (1,5 mm) und infolgedessen die Lichtintensität so klein, daß selbst mit dem von uns verwendeten lichtstarken Spektrographen die Expositionszeit auf 3—8 Stunden gesteigert werden mußte.

Im Vorbeigehen sei bemerkt, daß die oben beschriebene Anordnung zur Beobachtung des Längseffektes unter Umständen bei entsprechender Verbesserung zur Beobachtung des Quereffektes sich verwenden läßt. Man braucht nämlich die Sehrichtung nur senkrecht zu der Feldachse und zu den Kanalstrahlen zu stellen.

§ 3. *Der Längseffekt im H-Spektrum.* Wie in der ersten Abhandlung dargelegt ist, wird die Wasserstofflinie  $H_\gamma$  durch ein elektrisches Feld für die Beobachtung quer zu diesem in

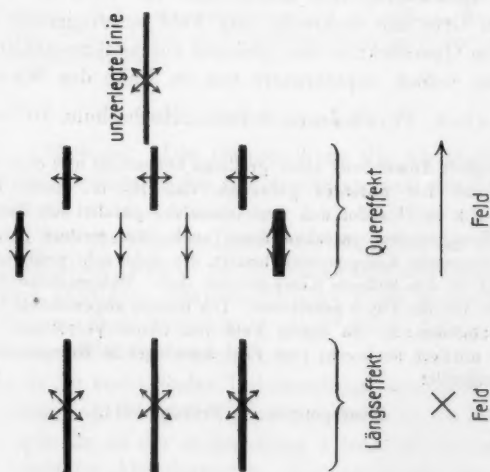


Fig. 2.

ein Quintett<sup>1)</sup> zerlegt, dessen drei innere Komponenten elektrisch senkrecht, dessen zwei äußere Komponenten parallel zum Feld schwingen. Im Längseffekt erscheinen nun sowohl bei  $H_\beta$  wie bei  $H_\gamma$  drei unpolarisierte Komponenten, und zwar haben diese dieselbe spektrale Lage (Wellenlänge) wie die drei inneren Komponenten im Quereffekt, welche senkrecht zur Feldachse schwingen. Fig. 2 gibt einen Überblick über die elektrischen Komponenten von  $H_\gamma$  und ihre Polarisierung für eine Feldstärke von  $13000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$ .

§ 4. Der Längseffekt im He-Spektrum. Wie in der ersten Abhandlung mitgeteilt wurde, werden die Linien der ersten oder diffusen Nebenserien des Heliums unter den angegebenen Versuchsbedingungen in der Quersicht in Komponenten zerlegt, nämlich die Linie  $\lambda 4472$  in ein Duplet und  $4026 \text{ \AA}$  in ein Triplet, die Linie  $\lambda 4922$  in ein Duplet und  $4388 \text{ \AA}$  in ein Quartett parallel und senkrecht zum Feld schwingender Komponenten. Hierbei fallen die senkrecht mit den parallel schwingenden Komponenten spektral zwar nahezu, aber nicht in allen Fällen genau zusammen.

Der Längseffekt wurde bei den He-Linien  $\lambda 4922-4388-4472 \text{ \AA}$  spektrographisch beobachtet. Es erschienen bei ihnen allen am Orte der senkrecht zum Feld schwingenden Komponenten im Quereffekt in dem gleichen Intensitätsverhältnis Komponenten, jedoch unpolarisiert wie im Falle des Wasserstoffs.

Aachen, Physik. Institut. d. Techn. Hochschule, 10. Dez. 1913.

1) Durch Anwendung einer größeren Dispersion und eines stärkeren Feldes habe ich unterdes gefunden, daß  $H_\gamma$  in einem Feld von  $18000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  außer den zwei intensiven parallel zum Feld schwingenden Komponenten zwischen ihnen auch zwei weitere parallel dem Feld schwingende Komponenten besitzt, die indes sehr wenig intensiv im Verhältnis zu den äußeren Komponenten sind. Entsprechend diesem Befund habe ich die Fig. 2 gezeichnet. Die hierbei angewendete Dispersion betrug  $1:8,9 \text{ mm}:\text{\AA}$ . In einem Feld von  $50000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  erschien auch die mittlere senkrecht zum Feld schwingende Komponente in ein Duplet aufgelöst.

Stark.

(Eingegangen 10. Februar 1914.)



### 3. Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien.

#### III. Abhängigkeit von der Feldstärke; von J. Stark und H. Kirschbaum.

(Hierzu Tafel VII.)

Inhalt: I. Teil. *Beobachtungen*. — § 1. Methoden. — § 2. Maximale Feldstärke, Lichtbogenfunke ohne vorhergehenden Glimmstrom. — § 3. Abhängigkeit des Komponentenabstandes von der Feldstärke. — § 4. Das Intensitätsverhältnis der Komponenten in Abhängigkeit von der Feldstärke. — § 5. Intensitätsverhältnis der parallel und senkrecht zur Kanalstrahlengeschwindigkeit stehenden Schwingungen. — § 6. Intensitätsverhältnis der lang- und der kurzwelligen Komponenten der bewegten H-Serienlinien in Abhängigkeit von dem Vorzeichen der Feldstärke. — II. Teil. *Theoretischer Anhang*. — § 7. Vorbemerkung über den Ursprung der bewegten und der ruhenden Intensität der Serienlinien in den Kanalstrahlen, Deutung der Polarisation der bewegten Lichtemission. — § 8. Intensitätsunterschied der äußeren Komponenten der bewegten H-Serienlinien und Seitenunterschied des bewegten H-Atomions im elektrischen Feld.

#### I. Teil: Beobachtungen.

§ 1. *Methoden*. Die Untersuchung der Abhängigkeit der elektrischen Zerlegung der Spektrallinien von der Feldstärke wurde bereits in der Abhandlung I als wichtige Aufgabe bezeichnet. Ihre zuverlässige Lösung verlangt, daß zur Erzeugung der Kanalstrahlen, welche im Spannungsfeld das Leuchten erregen, eine konstante elektromotorische Kraft verwendet wird. Dies war uns nach Beschaffung einer neuen Akkumulatoren-batterie von 6000 Volt möglich.

Die in der vorliegenden Untersuchung verwendete Methode zur Beobachtung des Quereffektes des elektrischen Feldes war dieselbe wie die in der Abhandlung I beschriebene, mit Ausnahme folgender Abänderungen. Zur Erzeugung der Glimmstrom-Kanalstrahlen traten an die Stelle des Induktoriums

eine Hochspannungsdynamo<sup>1)</sup> von 2700 Volt und eine Akkumulatorenbatterie von 3800 Volt, in Reihe geschaltet. Auf das Spannungsfeld konnten je nach Wahl aus einer zweiten Akkumulatorenbatterie 1000—6000 Volt gelegt werden.

Als Spektrograph wurde das in der Abhandlung IV näher beschriebene Konkavgitter verwendet. Seine Dispersion beträgt in der ersten Ordnung von Rot bis Violett 1 : 8,9 mm : Å. Das leuchtende Spannungsfeld wurde wieder durch ein Kalkspatstück hindurch mittels eines Quarzflußspatchromats auf den Spalt des Spektrographen abgebildet.

Etwas ausführlicher sei hier der Bau der Kanalstrahlenröhre<sup>2)</sup> beschrieben, da wir ihr in dieser und den folgenden Untersuchungen eine Form gegeben haben, welche die zweckmäßigste sein dürfte. Die Glimmstromkathode wird in folgender Weise hergestellt. Auf das eine Ende eines 2 cm hohen Zylinders aus 2 mm dickem Aluminiumblech (Fig. 1) ist ein ebener

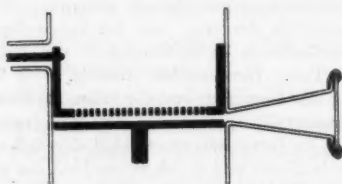


Fig. 1.

Boden aus 2 mm dickem Aluminiumblech erst in konischer Lagerung am Rande aufgeschoben und dann von der Seite her festgenietet. Dieser Boden, der als Glimmstrombasis dient, ist möglichst dicht mit 1 mm weiten Kanälen besetzt. Parallel

1) Der Firma Siemens-Schuckert (Nürnberg) bin ich dafür zu Dank verpflichtet, daß sie zum Ersatz der in Ausbesserung befindlichen Maschine meines Instituts ihre Modellmaschine mir lieh.

Auf Grund einer langjährigen Erfahrung kann ich die Schuckertsche Hochspannungsdynamo (5000 Volt) empfehlen; sie hält unbegrenzten Dauerbetrieb bei richtiger Behandlung aus, bedarf nur wenig Wartung und ist immer betriebsfertig. Man darf ihr nur wegen ihrer großen Selbstinduktion keine raschen Stromschwankungen zumuten und bei Reihenschaltung mit einer Hochspannungsbatterie tut man gut, den einen Maschinenpol zu erden.

Stark.

2) Die von mir benutzten Kanalstrahlenröhren wurden in vorzüglicher Weise von der Firma C. Heinz in Aachen (Vincenzstraße) angefertigt.

ihr gegenüber ist als zweite Elektrode des Spannungsfeldes eine 2 mm dicke Aluminiumscheibe, an einem 5 mm dicken Aluminiumstift befestigt, aufgestellt. Die Dicke des Bodens der Glimmstromkathode ist deswegen so groß gewählt, damit er von der großen elektrischen Kraft zwischen ihm und der zweiten Elektrode des Spannungsfeldes nicht durchgebogen wird. Damit durch eben diese Kraft nicht die ganze Glimmstromkathode verschoben oder verdreht werden kann, ist sie an ihrem oberen Rande an drei in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks liegenden Punkten festgehalten. Und zwar ist sie in einem dieser drei Punkte durch den 2 mm dicken Aluminiumstift gestützt, der zur Stromzuführung dient (Fig. 1); dieser selbst sitzt in einem Glasröhrchen und ist durch einen 0,75 mm dicken Einsmelzplatindraht in einem seitlichen Ansatzröhrchen festgehalten. In den zwei anderen in der Fig. 1 nicht gezeichneten Stützpunkten wird die Glimmstromkathode von 3 mm dicken Glasstäben gehalten, die aus seitlichen Ansatzröhrchen heraus durch 2 mm weite Löcher konisch in den zylindrischen Ring der Kathode auf gleicher Höhe wie der in Fig. 1 gezeichnete Aluminiumstift eingreifen.

Wichtig für die Brauchbarkeit einer solchen Kanalstrahlerröhre ist folgender Punkt. Die Glimmstromkathode und die ihr gegenüberstehende andere Elektrode des Spannungsfeldes müssen so dicht als möglich (bis auf 0,5 mm) an die Glaswand gerückt sein; sonst stellt sich bei höherem Gasdruck im Spannungsfeld an dessen Rändern entlang der Glaswand leicht ein selbständiger Glimmstrom her, der seiner Lichtstärke wegen in kurzer Zeit ein fehlerhaftes Spektrogramm (unzerlegte Linien) liefert. Auf der anderen Seite darf aber auch keine der Elektroden die Glaswand berühren. Sonst springt der Strom während des Betriebes leicht auf die erwärmte mit einem metallischen Zerstäubungsbelag bedeckte Glaswand über und bringt sie nach kurzer Zeit zum Springen.

In den ersten Beobachtungen wurde die Lichtemission des Spannungsfeldes direkt durch die dieses umschließende Glaswand hindurch beobachtet. Dies hat den Nachteil, daß eine Röhre selbst für die wenig zerstäubenden Wasserstoffkanalstrahlen nur etwa 24 Stunden in Betrieb gehalten werden kann; danach hat sich die innere Glaswand infolge der ka-

thodischen Zerstäubung so sehr mit einem Licht absorbierenden Beschlag bedeckt, daß die Kleinheit der Lichtintensität weitere Aufnahmen mit derselben Röhre unmöglich macht. Zur Vermeidung dieses Übelstandes haben wir in den späteren Beobachtungen auf der Höhe des Spannungsfeldes ein 4—5 cm langes Seitenrohr anbringen lassen, wie es Fig. 1 zeigt, und auf dessen Ende eine Flußspatplatte aufgekittet. Durch diese hindurch erfolgte dann die Beobachtung der Lichtemission im Spannungsfelde. Wir erzielten so zwei Vorteile auf einmal; erstens bedeckte sich das Flußspatfenster selbst bei kräftiger kathodischer Zerstäubung nach 60 Stunden Betrieb noch nicht mit einem störenden Belag, zweitens konnten wir auch ultraviolette Linien, die durch die Glaswand absorbiert worden wären, beobachten. Die Anwendung eines solchen Seitenrohres am Spannungsfeld lag von Anfang an nahe; indes war zu fürchten, daß zwischen den zwei Elektroden des Spannungsfeldes in die seitliche Erweiterung des Ansatzrohres hinein ein Glimmstrom sich Dasein erzwingt und dann jede Beobachtung stört. Dies ist in der Tat der Fall, wenn das seitliche Rohr an seiner Ansatzstelle weiter als 3 mm ist, oder wenn dort die Elektroden einen Abstand von der Röhrenwand größer als 0,5 mm haben. Werden indes diese Maße nicht überschritten und ist die Röhre im übrigen sorgfältig gearbeitet, dann bleibt der Glimmstrom zwischen den Elektroden des Spannungsfeldes aus, vorausgesetzt natürlich, daß der Gasdruck ausreichend niedrig gewählt ist, daß also der Dunkelraum des Glimmstroms länger als 4 cm ist.

§ 2. *Maximale Feldstärke, Luftbogenfunke ohne vorhergehenden Glimmstrom.* Es wird vielleicht manchen interessieren, zu erfahren, welche maximale Feldstärke in einem leuchtenden Gas sich nach der hier benutzten Methode herstellen läßt. Wir haben bei unseren Untersuchungen ohne Schwierigkeit noch  $50000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  aufrechterhalten können. Bei sorgfältigem Arbeiten und vor allem bei Anwendung peinlich von Salzen oder Oxyden gereinigter Elektroden wird sich aber wenigstens für gewisse Gase noch eine Feldstärke von  $100000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  im leuchtenden Spannungsfelde halten lassen. Zur Beurteilung der hierbei in Betracht kommenden Verhältnisse werden vielleicht dem Fernerstehenden folgende Darlegungen erwünscht sein.

Wie der eine von uns an früherer Stelle<sup>1)</sup> auseinander-gesetzt hat, ist zwischen zwei Arten von Funken zu unter-scheiden, dem Glimmstrom- und dem Lichtbogenfunken. Beide haben eine positive Säule und einen Anodenfall von gleicher Größenordnung, indes weisen sie an der Kathode sehr große Unterschiede auf. Hier ist die Stromdichte des Lichtbogen-funkens mehr denn tausendmal größer als diejenige des Glimm-stromfunkens; es ist nämlich die kathodische Strombasis des Lichtbogens bei gleicher Stromstärke sehr viel kleiner als die-jenige des Glimmstromes. Wie zuerst der eine<sup>2)</sup> von uns ge-zeigt hat, verlangt die Existenzbedingung des Lichtbogens, daß an einer Stelle der Kathodenoberfläche infolge großer Dichte der zuströmenden positiven Ionen die Temperatur so weit steigt, daß eine intensive Emission negativer Elektronen statt hat, während beim Glimmstrom die Ionisierung im Gas vor der Kathode die führende Rolle spielt.

Läßt man die selbständige Entladung zwischen Elektroden in Gas von so hohem Druck erfolgen, daß sich ein Glimmstrom ausbilden kann, so stellt sich zunächst ein Glimmstromfunke her; wenn genügende Elektrizitätsmenge an den Elektroden zur Verfügung steht, so springt hierbei der Funke aus der Glimmstrom- leicht in die Lichtbogenphase über, wenn nämlich an einem Punkte der Kathode infolge genügender Erwärmung (Elektronenemission) die negative Glimmschicht zu dem kathodi-schen Lichtbogenpinsel zusammenklappt.

Wenn bei sehr kleinem Elektrodenabstand und höherem Gasdruck oder bei beträchtlichem Elektrodenabstand und nied-rigem Gasdruck, wie in unserem Falle, die negative Schicht des Glimmstromes sich nicht mehr auszubilden vermag, dann ist wohl der Glimmstromfunke unmöglich geworden, aber nicht der Lichtbogenfunke. Dieser kann sich dann nicht mehr aus der Glimmstromphase entwickeln, sondern macht folgende Vor-geschichte durch. In dem starken Feld zwischen den Elek-troden mögen durch irgend eine Wirkung, in unserem Falle absichtlich durch die primären Kanalstrahlen, einige positive Ionen erzeugt werden. Diese werden dann vom Feld erfaßt

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 12. p. 712. 1903.

2) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, p. 154. Leipzig 1902; Ann. d. Phys. 12. p. 673. 1903.

und als positive Strahlen auf die Kathode des Spannungsfeldes aufgeschleudert; beim Auftreffen sprengen sie aus der Kathodenoberfläche negative Elektronen (sekundäre Kathodenstrahlen) und auch Metallatome (Zerstäubung) los. Beim Fortfliegen im Spannungsfeld können diese Metallatome zufällig durch Ionenstoß ionisiert und dann unmittelbar nach ihrer Abtrennung sofort wieder als positive Strahlen aus dem Spannungsfeld nach ihrer Abtrennungsstelle zurückgeworfen werden, so daß sich an derselben punktförmigen Stelle der Kathodenoberfläche der Vorgang der Elektronenemission und der Zerstäubung in verstärktem Maße wiederholen kann. Und wiederholt er sich dank zufällig günstiger Umstände in rasch anwachsender Intensität, so bildet sich an der ausgezeichneten Stelle der Kathodenoberfläche infolge sehr raschen Steigens der lokalen Temperatur ein stromdichter Lichtbogenpinsel und somit ein Lichtbogen aus. Stehen diesem an den Elektroden nur kleine Elektrizitätsmengen zur Verfügung, so vermag er keine große Stromstärke anzunehmen, er erscheint als aufblitzendes pinselartiges Fünkchen auf der Kathode und erlischt mit der momentanen Entladung der Elektroden. Ist jedoch die den Elektroden parallel geschaltete Kapazität groß oder liegt im Stromkreis einer großen elektromotorischen Kraft vor den Elektroden des Spannungsfeldes kein genügend großer Widerstand, so vermag der auf die vorstehende Art entstandene Lichtbogenfunke eine gefährliche Stromstärke anzunehmen.

Wie der eine von uns an anderer Stelle<sup>1)</sup> dargelegt hat, bildet sich die kathodische Strombasis des Lichtbogens besonders leicht an kleinen Stücken von Metalloxyden oder Metallsalzen auf der Kathode eines Spannungsfeldes aus. Um darum die Ausbildung der Lichtbogenfunken nicht noch zu erleichtern, hat man zum Zweck der Herstellung eines ruhigen starken Spannungsfeldes, dessen Kathodenoberfläche möglichst frei von Oxyd- und Salzteilchen zu machen. Soweit dies nicht von vornherein der Fall war, haben wir es uns in unseren Untersuchungen dadurch erreicht, daß wir vor den Aufnahmen die Kanalstrahlenröhre unter steter Wasserstoffspülung mit Strom im Feld im Betrieb hielten. Die störenden Oxyd- und Salzteilchen wurden hierbei offenbar durch Reduktion beseitigt.

1) J. Stark, Physik. Ztschr. 5. p. 81. 1904.



Me  
Lin  
Me  
Die  
ein  
den  
Spa  
an  
han

§ 3. *Abhängigkeit des Komponentenabstandes von der Feldstärke.* Wie in der Abhandlung IV dargelegt ist, gestatten die uns zur Verfügung stehenden Hilfsmittel keine genaue Messung des Abstandes der elektrischen Komponenten einer Linie von der unzerlegten Linie; dagegen läßt sich der Abstand zweier Komponenten derselben Linie ziemlich genau messen. Die Untersuchung der Abhängigkeit der elektrischen Zerlegung einer Linie von der Feldstärke haben wir darum auf die

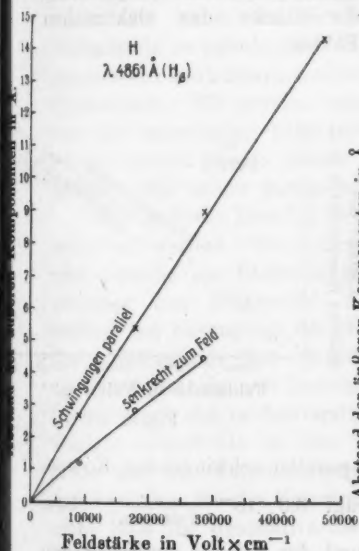


Fig. 2.

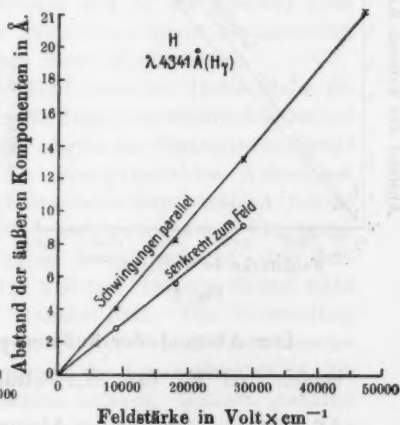


Fig. 3.

Messung des Abstandes der auf verschiedenen Seiten einer Linie liegenden Komponenten beschränkt. Wir teilen unsere Messungen in Figg. 2, 3, 4 und 5 in graphischer Darstellung mit. Die darin für die Feldstärken 9000, 18000 und 28500 Volt  $\times$  cm $^{-1}$  eingezeichneten Punkte wurden an einer derselben Röhre für denselben Elektrodenabstand  $a = 2,2$  mm unter Wechsel der Spannungsdifferenz erhalten, die Punkte für 47000 Volt  $\times$  cm $^{-1}$  an einer anderen Röhre von 1,1 mm Elektrodenabstand.

Wie schon in der Abhandlung I mitgeteilt ist und in Abhandlung IV noch genauer ausgeführt werden wird, werden



die H-Linien und die He-Linie  $\lambda 4026 \text{ \AA}$ . angenähert symmetrisch zur Mittellinie zerlegt. Jedenfalls für diesen Fall der angenäherten symmetrischen Zerlegung einer Linie durch das elektrische Feld ist der Abstand der parallel und der senkrecht zum Feld schwingenden Komponenten auf verschiedenen

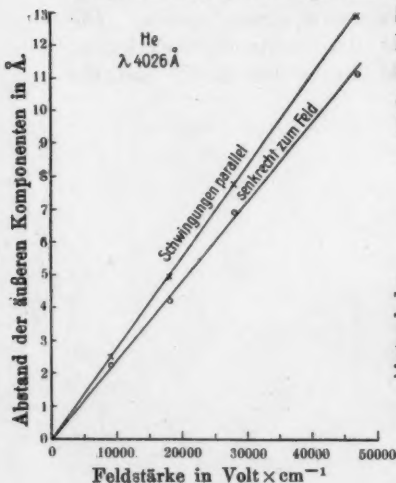


Fig. 4.

Seiten der Linie (lang- und kurzwellige Komponenten) bis zu  $50000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  proportional der Stärke des elektrischen Feldes.

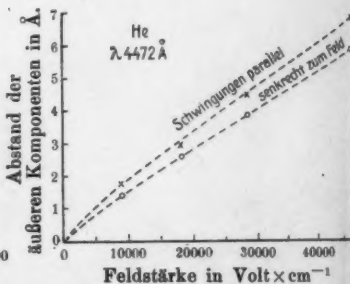


Fig. 5.

Der Abstand der äußeren parallel schwingenden Komponenten von  $H_\beta$  bzw.  $H_\gamma$  beträgt  $3,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{\AA.}}{\text{Volt} \times \text{cm}^{-1}}$  bzw.  $4,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{\AA.}}{\text{Volt} \times \text{cm}^{-1}}$ ; der Abstand der äußeren senkrecht zum Feld schwingenden Komponenten  $1,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{\AA.}}{\text{Volt} \times \text{cm}^{-1}}$  bzw.  $3,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{\AA.}}{\text{Volt} \times \text{cm}^{-1}}$ .

Weniger genau als für die vorstehenden drei Linien sind die Messungen für die He-Linie  $\lambda 4472 \text{ \AA}$ . Bei ihr ist nämlich einmal der Komponentenabstand beträchtlich kleiner als für die anderen Linien; sodann wird sie stark dissymmetrisch zerlegt. Die langwelligen Komponenten haben nämlich einen kleineren Abstand von der unzerlegten Linie als die kurzwelligen Komponenten und sind für die kleineren Feldstärken

zudem viel intensiver. Nach Fig. 5 ist zwischen dem Komponentenabstand und der Feldstärke keine genaue Proportionalität mehr vorhanden; die Zerlegung nimmt nämlich mit wachsender Feldstärke langsamer als diese zu.

Ob bei dissymmetrischer Zerlegung einer Linie, wie es für die He-Linie  $\lambda$  4472 Å. wenigstens wahrscheinlich ist, der Komponentenabstand nicht proportional der ersten Potenz, sondern vielleicht proportional der Quadratwurzel der Feldstärke ist, haben weitere Untersuchungen mit verbesserten Hilfsmitteln zu entscheiden. Wir besitzen zwar mehrere Spektrogramme von stark dissymmetrischen Zerlegungen für verschiedene Feldstärken. Wir müßten indes den Abstand der Komponenten von der unzerlegten Linie messen und da der Abstand klein ist, so würden unsere Zahlen keine Genauigkeit beanspruchen dürfen. Wir sehen darum von ihrer Mitteilung ab.

Ein anderes Resultat verdient indes an dieser Stelle erwähnt zu werden. Wir haben für denselben Elektrodenabstand und dieselbe am Elektrometer abgelesene Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden des Spannungsfeldes Aufnahmen erstens bei Erzeugung der Glimmstrom-Kanalstrahlen mittels des Induktoriums (Rotaxunterbrecher), zweitens bei Erzeugung der Kanalstrahlen mit konstantem Strom gemacht. Die Zerlegung ergab sich in dem ersten Fall fast ebenso groß und nicht weniger scharf als in dem zweiten Fall. Die Verwendung eines mit viel Unterbrechungen in der Sekunde arbeitenden Induktoriums für die Untersuchung des neuen Effektes ist also nicht bloß für qualitative Zwecke zulässig, sondern gestattet auch ziemlich genaue Messungen.

§ 4. *Das Intensitätsverhältnis der Komponenten in Abhängigkeit von der Feldstärke.* Im Zeemaneffekt sind die rechts und links von der unzerlegten Linie in gleichem Abstand liegenden magnetischen Komponenten gleich intensiv. In dem Effekt des elektrischen Feldes ist nur in Ausnahmefällen die Intensität einer langwelligen Komponente ebenso groß wie diejenige der ihr gegenüberstehenden kurzwelligen Komponente.

Im Zeemaneffekt ist das Verhältnis der Intensitäten der Komponenten einer Linie im allgemeinen unabhängig von der magnetischen Feldstärke. In dem neuen hier untersuchten Effekt dagegen ist dieses Intensitätsverhältnis im allgemeinen

abhängig von der elektrischen Feldstärke. Die Art dieser Abhängigkeit sei an folgenden Beispielen erläutert.

Die He-Linie  $\lambda$  4472 Å. wird dissymmetrisch zerlegt, insofern die langwellige Komponente einen beträchtlich kleineren Abstand von der unzerlegten Linie hat als die ihr gegenüberstehende kurzwellige Komponente. Es zeigt sich nun, daß ihre kurzwellige Komponente, und zwar sowohl die parallel als die senkrecht zum Feld schwingende, bei  $4500 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  nur als schwacher Hauch neben der stark überbelichteten langwelligen Komponente sichtbar ist; dieses Intensitätsverhältnis ist so einseitig, daß es sich auf Papier in reflektiertem Licht überhaupt nicht reproduzieren läßt. Dieses ist erst für eine Feldstärke von  $9000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  möglich. Das hierfür erhaltene Linienbild<sup>1)</sup> ist in Fig. 1 a links oben auf Taf. VII wiedergegeben. Wie man sieht, erscheint die kurzwellige Komponente nur als kurzer schmaler Strich neben den ungemein viel intensiveren breiten und langen Streifen der langwelligen Komponente. Beim Übergang zu  $18000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  ist indes, wie das nächste Linienbild in Fig. 1 a (von links nach rechts) in der Taf. VII erkennen läßt, die Intensität der kurzwelligen Komponente im Verhältnis zu derjenigen der langwelligen Komponente angewachsen und noch mehr beim Übergang zu  $28500 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  Feldstärke (nächstes Linienbild). Wir besitzen auch ein Spektrogramm von dieser Linie für  $47000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$ ; auf ihm ist die Intensität der kurzwelligen Komponente nur mehr wenig kleiner als diejenige der langwelligen Komponente.

Bei den dissymmetrisch zerlegten Linien ist das Verhältnis der Intensität der langwelligen zu derjenigen der kurzwelligen Komponente besonders stark veränderlich mit der Feldstärke. Es ist indes diese Art von Abhängigkeit auch bei den angenähert symmetrisch zerlegten Linien vorhanden. Ein Beispiel hierfür ist die He-Linie  $\lambda$  4026 Å. Wie Fig. 1 b in Taf. VII zeigt, überwiegt bei  $9000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  die langwellige Komponente weitaus die kurzwellige; bei  $18000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  ist der Intensitätsunterschied der zwei Komponenten bereits klein geworden und bei  $28500 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  ist er kaum mehr zu bemerken.

1) Diapositive von der photographischen Vorlage für die Taf. VII sind von dem Photographen G. Mertens in Aachen (Templergraben) zu beziehen.

Dies gilt auch für die angenähert symmetrisch zerlegten Wasserstofflinien  $H_\beta$  und  $H_\gamma$ . In einer Mischung von reinem Wasserstoff und reinem Helium zeigt bei diesen Linien für eine Feldstärke größer als  $10000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  die kurzwellige Komponente nahezu dieselbe Intensität wie die langwellige; bei  $4500 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  erschien indes bei beiden Linien die langwellige Komponente beträchtlich intensiver als die kurzwellige.

Soweit unsere Beobachtungen reichen, scheint folgender allgemeine Satz zu gelten. Bei dissymmetrischer Zerlegung und auch bei angenähert symmetrischer Zerlegung auf einen Komponentenabstand kleiner als  $2 \text{ \AA}$  ist für Feldstärken kleiner als ungefähr  $10000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  die langwellige Komponente einer Linie intensiver als die kurzwellige, indes wächst das Intensitätsverhältnis der zwei Komponenten zugunsten der kurzwelligen rasch mit zunehmender Feldstärke. Von diesem Satz machen von allen untersuchten Linien nur die Linien der scharfen Hauptserie des Heliums II in dem einen Punkte eine Ausnahme, als bei ihnen die kurzwellige Komponente intensiver als die langwellige ist.

Die oben beschriebene Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses gilt für den Vergleich der äußersten Komponenten einer Linie, welche also auf der einen Seite (langwellig) oder auf der anderen Seite (kurzwellig) der unzerlegten Linie den größten Abstand von diesen haben. Nun zeigen manche Linien, bei großen Feldstärken vielleicht alle, zwischen den äußeren Komponenten am Orte der unzerlegten Linie oder in deren nächster Nähe noch weitere, „innere“ Komponenten. Bei den Linien von höherer Gliednummer in einer Serie (vgl. Abhandlung IV) haben die inneren Komponenten einer Linie ungefähr die gleiche Intensität wie die äußeren Komponenten; dagegen sind sie bei den Linien von kleiner Gliednummer, wenn sie überhaupt sichtbar sind, schwächer als die äußeren Komponenten. In diesem Falle ist indes das Verhältnis der Intensität der inneren Komponenten zu derjenigen der äußeren ebenfalls in empfindlicher Weise abhängig von der Feldstärke, und zwar scheint folgender allgemeine Satz zu gelten: Bei einer Feldstärke kleiner als  $10000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  ist die Intensität der inneren Komponenten von Serienlinien niedriger Gliednummer sehr klein im Verhältnis zur Intensität der äußeren Komponenten; doch ändert

sich dieses Intensitätsverhältnis zugunsten der inneren Komponenten mit wachsender Feldstärke.

Ein lehrreiches Beispiel hierfür sind vor allem die H-Linien  $H_\beta$  und  $H_\gamma$ . Die Linie  $H_\gamma$  läßt in einem Felde von  $13000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  zwei innere parallel schwingende Komponenten, erst bei großer Lichtstärke und nach langer Exposition sehen, bei  $47000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  kommen sie indes neben den äußeren Komponenten leicht ziemlich intensiv heraus. Bei  $H_\beta$  ist für  $13000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  selbst die innere senkrecht schwingende Komponente, die bei  $H_\gamma$  schon intensiv ist, kaum angedeutet; bei  $47000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  dagegen ist sie bereits halb so intensiv wie eine äußere senkrecht zum Feld schwingende Komponente.

Die im vorstehenden beschriebene Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Komponenten einer Linie von der elektrischen Feldstärke — dies möchten wir mit Nachdruck hervorheben — gilt nur für die Emission ruhender Serienlinien. In allen oben besprochenen Fällen handelte es sich nämlich um die Zerlegung von Serienlinien, die von solchen Atomen emittiert werden, die nicht selbst an der Bewegung der Kanalstrahlen teilnehmen, sondern durch deren Stoß zur Emission von Serienlinien veranlaßt werden. Alle diese Linien zeigen also keine bewegte Intensität (Dopplereffekt), wenn die Sehachse mit der Achse der Kanalstrahlen fällt.

Wichtig ist endlich folgende Feststellung: Die Intensitätsdissymmetrie der elektrisch zerlegten ruhenden Linien ist unabhängig davon, ob das elektrische Feld gleich- oder gegen-gerichtet zur Geschwindigkeit der die Lichtemission erregenden primären Kanalstrahlen ist. Dies haben wir insonderheit an der He-Linie  $\lambda 4472 \text{ \AA}$ . und an der Li-Linie  $\lambda 4602 \text{ \AA}$ . festgestellt.

§ 5. *Intensitätsverhältnis der parallel und senkrecht zur Kanalstrahlengeschwindigkeit stehenden Schwingungen.* Die in diesem Abschnitt beschriebenen Beobachtungen stehen zwar in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit dem Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien; ihre Kenntnis ist indes notwendig für das Verständnis der im nächsten Abschnitt beschriebenen Beobachtungen.

Zunächst muß man sich an die Resultate über das Verhältnis der ruhenden und der bewegten Intensität von Serienlinien

in den Kanalstrahlen erinnern. Die Kanalstrahlen bringen durch ihren Stoß an sich bewegte Intensität<sup>1)</sup> zur Emission, welche gemäß dem Dopplerschen Prinzip eine Verschiebung relativ zur normalen Lage der Serienlinien zeigt. Verlaufen sie in einer Atmosphäre von Gasmolekülen von der gleichen Atomart wie sie selber, so bringen sie durch ihren Stoß auf sie an ihnen ruhende Intensität<sup>2)</sup> in ihren Serienlinien zur Emission, welche keine Dopplersche Verschiebung aufweisen. Ebenso bringen Kanalstrahlen durch ihren Stoß auf ruhende Gasmoleküle von anderer chemischer Atomart als sie selber ruhende Serienlinien an diesen zur Emission.

Verlaufen Wasserstoffkanalstrahlen in reinem Wasserstoff, so überwiegt in den von ihnen zur Emission gebrachten Serienlinien die bewegte Intensität beträchtlich die ruhende Intensität. Mischt man dagegen reinem Helium reinen Wasserstoff bei, so kommt die ruhende Intensität der H-Serienlinien im Verhältnis zu der bewegten Intensität sehr viel stärker als in reinem Wasserstoff heraus und überwiegt sie sogar unter Umständen. In den Heliumkanalstrahlen ist die ruhende Intensität der He-Linien immer viel größer als die bewegte, besonders in reinem Helium, das von Spuren elektronegativer Gase gereinigt ist.<sup>3)</sup>

Diese Tatsachen muß man sorgfältig beachten, wenn man nachstehende Beobachtungen würdigen will.

Von Anfang seiner Beobachtungen über den neuen Effekt hat der eine von uns (Stark) die Frage im Auge behalten, ob die Intensität der Schwingungen parallel zum elektrischen Feld ebenso groß ist wie diejenige der Schwingungen senkrecht dazu. Die starke polarisierende Wirkung des in den ersten Versuchen benutzten Glasprismenspektrographen ließ zunächst keine sichere Antwort auf jene Frage zu. Immerhin gab ein sorgfältiger Vergleich aller Spektrogramme bereits einen deutlichen Fingerzeig für die später zuverlässig festgestellte Erscheinung. Die Anwendung des weniger polarisierenden Gitters

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 21. p. 401. 1906.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 21. p. 430. 1906; 42. p. 163. 1913; Physik. Zeitschr. 8. p. 397. 1907.

3) J. Stark, A. Fischer u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 40. p. 499. 1913.

brachte später einen Fortschritt; dazu ließen wir neben den spektrographischen Beobachtungen okulare unter mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen einhergehen. Wir teilen hier zunächst das Resultat unserer okularen Beobachtungen mit.

Es sollen reine Kanalstrahlen in reinem Wasserstoff verlaufen. Beobachtet werde ihre Lichtemission zwischen den zwei Elektroden des Spannungsfeldes in einer Kanalstrahlenröhre von der von uns benutzten Art. Durch einen außen auf die Kanalstrahlenröhre geklebten Ausschnitt in schwarzem Papier hindurch werde die Gesamtemission der Kanalstrahlen senkrecht zu ihrer Geschwindigkeit durch ein Kalkspatstück senkrecht zu dessen Achse mit dem Auge beobachtet. Ist dann die Kalkspatachse parallel der Geschwindigkeitsachse, so erscheint dasjenige Bild der Lichtemission etwas intensiver, in dem die elektrischen Lichtschwingungen parallel der Kalkspatachse, also parallel der Geschwindigkeitsachse erfolgen. Dreht man das Kalkspatstück um  $90^\circ$ , so daß seine Achse senkrecht zur Geschwindigkeitsachse steht, dann erscheint das Intensitätsverhältnis in den zwei Bildern gegen früher umgekehrt; das Bild, in welchem die Schwingungen parallel der Geschwindigkeit steht, ist also wieder etwas intensiver als das andere.

Die Intensität der Schwingungen parallel der Geschwindigkeitsachse in der Gesamtemission der reinen H-Kanalstrahlen ist etwas größer als diejenige der senkrecht dazu stehenden Schwingungen, unabhängig davon, ob ein elektrisches Feld auf den Licht emittierenden Kanalstrahlen gleich- oder gegen-gerichtet zu dessen Geschwindigkeit ist, ob ein elektrisches Feld vorhanden ist oder nicht.

Dieser Intensitätsunterschied wird sehr klein oder ist überhaupt nicht mehr merklich, wenn reinem Wasserstoff reines Helium beigemischt oder wenn dieselbe Beobachtung an Kanalstrahlen in reinem Helium gemacht wird.

Hieraus ist zunächst zu schließen, daß das geringe Überwiegen der zur Geschwindigkeit parallelen Schwingungen der H-Kanalstrahlen nicht durch eine Fehlerquelle vorgetäuscht sein kann; denn sonst müßte es auch zu beachten sein, wenn bei sonst unveränderter Methode die H- durch He-Kanalstrahlen ersetzt werden. Vielmehr ist zu schließen, daß die geringe



teilweise Polarisation der H-Kanalstrahlen in reinem Wasserstoff mit dem Vorhandensein der Kanalstrahlengeschwindigkeit verknüpft ist und sich lediglich auf die bewegte Intensität der H-Serienlinien erstreckt.

Diese Vermutung erhält eine Bestätigung durch den Vergleich der Spektrogramme, die unter Verwendung eines Kalkspats in der angegebenen Weise gewonnen sind. Bei sorgfältiger Berücksichtigung der Eigenheiten der photographischen Platte können wir in dieser Hinsicht auf Grund unseres Materials folgendes feststellen.

Für H-Kanalstrahlen in reinem Wasserstoff ist die Intensität der parallel der Geschwindigkeitsachse schwingenden Komponenten der H-Serienlinien etwas größer als diejenige der senkrecht dazu schwingenden Komponenten. Auf denselben Spektrogrammen erscheinen die parallel und senkrecht zur Geschwindigkeitsachse schwingenden Bilder der H-Bandenlinien gleich intensiv. Diese besitzen in den Kanalstrahlen bekanntlich nur ruhende Intensität.

Die parallel und senkrecht zur Kanalstrahlenachse schwingenden Komponenten der He-Linien lassen einen Intensitätsunterschied nicht mit Sicherheit feststellen. Dementsprechend zeigen auch die H-Serienlinien von Kanalstrahlen in einem Gemisch von Wasserstoff und Helium nur mehr einen kleinen Intensitätsunterschied der parallel und senkrecht zur Kanalstrahlenachse schwingenden Komponenten.

Die vorstehenden Beobachtungen lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen. Die Emission der ruhenden Serienlinien und der ruhenden Bandenlinien in den Kanalstrahlen ist nicht polarisiert in bezug auf die Geschwindigkeitsachse der Kanalstrahlen. Die Emission der bewegten Serienlinien dagegen, jedenfalls diejenige der H-Serienlinien, ist für eine Sehachse senkrecht zur Achse der Kanalstrahlen in bezug auf diese Achse teilweise polarisiert, und zwar besitzen in ihr die elektrischen Lichtschwingungen parallel der Geschwindigkeitsachse der Kanalstrahlen eine etwas größere Intensität als die senkrecht dazu stehenden Lichtschwingungen.

Mancher Leser wird nun tadeln, daß wir eine so wichtige Erscheinung nicht genau messend verfolgten. Diese allerdings

nicht leichte Aufgabe muß natürlich eingehend bearbeitet und gelöst werden. Indes haben wir dazu vorderhand noch keine Zeit gefunden; es handelte sich hier für uns um die Untersuchung des elektrischen Effektes. Wir hätten hier von der Polarisation der bewegten Lichtemission in dieser Abhandlung auch gar keine Erwähnung getan, wenn sie nicht zum Verständnis der im nächsten Abschnitt beschriebenen Beobachtungen nötig wäre. Um eine vorläufige Antwort auf die Frage nach dem Prozentsatz der polarisierten bewegten Lichtemission der H-Kanalstrahlen zu geben, sei mitgeteilt, daß in günstigen Fällen nach unseren Spektrogrammen die parallel der Kanalstrahlengeschwindigkeit schwingende Intensität um etwa 20 Proz. größer sein kann als die senkrecht dazu schwingende Intensität.

Es sei noch erwähnt, daß die Polarisation der Lichtemission der H-Kanalstrahlen bereits im Jahre 1906 von dem einen<sup>1)</sup> von uns aufgefunden worden ist. Sie ist indes in der Literatur nahezu unbeachtet geblieben. Es mag daran schuld sein, daß ein anderer Beobachter sie nicht bestätigen konnte. Indes hat dieser Autor so manches nicht beobachten können, was bei richtiger Wahl der Versuchsbedingungen ziemlich leicht sich nachweisen ließ. So ist zu vermuten, daß ihm der Zufall auch in dem obigen Punkte nicht die richtigen Versuchsbedingungen in die Hände gab.

§ 6. *Intensitätsverhältnis der lang- und der kurzwelligen Komponenten der bewegten H-Serienlinien in Abhängigkeit von dem Vorzeichen der Feldstärke.* Oben ist von der Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Komponenten einer Linie von der Feldstärke bereits die Rede gewesen. Indes beziehen sich die obigen Beobachtungen, wie noch einmal hervorgehoben sei, auf den Fall der Emission ruhender Serienlinien für Zerlegungen kleiner als  $2 \text{ \AA}$ . Bei größeren Zerlegungen liefern ja angenähert symmetrisch zerlegte ruhende Serienlinien nahezu gleich intensive kurz- und langwellige Komponenten.

Nunmehr soll eine Erscheinung anderer Art beschrieben werden, welche für Feldstärken und Zerlegungen auftritt, für welche die oben behandelte Intensitätsdissymmetrie verschwunden

1) J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. 8. p. 104. 1906.

ist. Es handelt sich hierbei um die H-Serienlinien für Felder stärker als  $10000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$ .

Gibt man dem elektrischen Feld in dem Spannungsfeld die gleiche Richtung wie sie die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen besitzt, so erscheinen für reine H-Kanalstrahlen in reinem Wasserstoff die langwelligen Komponenten der H-Serienlinien schätzungsweise bis zu 30 Proz. intensiver als die kurzwelligen Komponenten.<sup>1)</sup>

Besitzt in reinem Wasserstoff das elektrische Feld entgegengesetzte Richtung zu der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, so erscheinen umgekehrt die kurzwelligen Komponenten der H-Serienlinien bis zu 30 Proz. intensiver als die langwelligen Komponenten.

Diese Sätze gelten sowohl für die parallel wie für die senkrecht zum Feld schwingenden äußeren Komponenten von  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  und  $H_\delta$ ; bei  $H_\alpha$  gelten sie nur für die parallel schwingenden Komponenten. Eine Anschauung von dieser neuen Art von Intensitätsdissymmetrie, die ihr Vorzeichen zusammen mit dem elektrischen Feld umkehrt, geben die Linienbilder in Figg. 2b und 2c auf Taf. VII. Die Breiten und Längen der elektrischen Komponenten von  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  können darin als rohes Maß für ihre Intensität dienen.

Wird Wasserstoff viel Helium beigemischt, dann erscheinen die lang- und kurzwelligen Komponenten der H-Serienlinien nahezu gleich intensiv, mag das elektrische Feld gleich- oder gegengerichtet zu der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen sein. Der Vergleich der Fig. 2a mit 2b und der Fig. 2d mit 2c in der Taf. VII läßt dies wohl erkennen. Auf den originalen Spektrogrammen ist ein Intensitätsunterschied für die zwei Feldrichtungen zwar noch vorhanden, man erkennt ihn aber erst bei aufmerksamer Betrachtung, während er bei den Spektrogrammen von reinen Kanalstrahlen auf den ersten Blick auffällt. Zudem besitzen wir ein H + He-Spektrogramm, auf welchem bei  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  der Intensitätsunterschied der kurz- und langwelligen Komponenten völlig verschwunden ist.

---

1) Diese Beobachtung hat der eine von uns bereits in der Abhandlung I in einer Anmerkung mitgeteilt.

## II. Teil: Theoretischer Anhang von J. Stark.

§ 7. *Vorbemerkung über den Ursprung der bewegten und der ruhenden Intensität der Serienlinien in den Kanalstrahlen, Deutung der Polarisierung der bewegten Lichtemission.* Nach meiner Ansicht können heute kaum mehr Zweifel an der Richtigkeit der Hypothese bestehen, welche ich im Jahre 1902 über die Träger der Serienspektren aufgestellt habe. Nach dieser Hypothese sind die Träger der meisten bekannten Spektralserien, so auch der Balmerischen Wasserstoffserie positiv geladene Atomionen; innerhalb dieser sind die Zentren der Serienemission negative Elektronen. Jene Hypothese wird durch folgende Tatsache begründet.

Es gibt nach O. Reichenheim<sup>1)</sup> Kanalstrahlenbündel, welche keine neutralen, sondern nur positive Strahlen enthalten und nur bewegte Serienlinien liefern.

Durch Begünstigung des Zustandes der positiven Ladung wird eine Zunahme der bewegten Intensität der He-Kanalstrahlen<sup>2)</sup> bewirkt.

Das Auftreten mehrerer Geschwindigkeitsintervalle in der bewegten Intensität von Serienlinien in Kanalstrahlen (Al, Ar, Hg, O, N) läßt sich nur bei Annahme mehrfach positiv geladener Atomionen zwanglos erklären.<sup>3)</sup>

Das Fehlen der Serien des Quecksilbers, Natriums und Heliums in den nicht ionisierten Dämpfen oder Gasen dieser Elemente erklärt<sup>4)</sup> sich ebenfalls zwanglos nur aus der obigen Hypothese, ist dagegen unvereinbar mit der Annahme, daß das neutrale Atom dieser Elemente der Träger ihrer Serien sei.

Ich habe an keiner Stelle eine ernsthafte Entkräftung dieser Beweisgründe zugunsten der von mir aufgestellten Hypothese gefunden, ebensowenig andererseits eine stichhaltige<sup>5)</sup>

1) O. Reichenheim, Ann. d. Phys. **33**. p. 748, 1910.

2) J. Stark, A. Fischer und H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **40**. p. 499. 1913. J. Stark, Physik. Ztschr. **14**. 768. 1913.

3) Literatur: J. Stark, Die Atomionen chemischer Elemente und ihre Kanalstrahlenspektren, Julius Springer, Berlin 1913.

4) J. Stark, Ann. d. Phys. **21**. p. 421. 1906.

5) Vgl. J. Stark, Verh. d. D. Physik. Ges. **12**. p. 711. 1910; **13**. p. 405. 1911.

experimentelle Begründung der Hypothese, daß das neutrale Atom der Träger der meisten Spektralserien in Emission und Absorption sei. Aus diesem Grunde möchte ich mir erlauben, auch für die folgenden Ausführungen die von mir aufgestellte Hypothese zum Ausgangspunkt zu wählen.

Die bewegte Intensität der Serienlinien in den Kanalstrahlen kommt nach meiner Ansicht<sup>1)</sup> dadurch zur Emission, daß ein positives Atom im Verfolg seines Weges auf ein Gas- teilchen stößt und dabei einen Teil seiner Elektronen aus ihrer Gleichgewichtslage herauswirft; nach dem Stoß strahlen dann diese Elektronen die durch den Stoß übernommene Deforma- tionsenergie in Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage als Lichtenergie wieder aus.

Diese Vorstellung läßt ohne weiteres erwarten, daß ein vorwärts fliegendes Kanalstrahlenion seine Elektronen über- wiegend in Achsen parallel seiner Geschwindigkeitsachse zu Schwingungen anregt. Es ist demnach weiter zu erwarten, daß die bewegte Intensität der Serienlinien in bezug auf die Achse der Kanalstrahlen in der Art teilweise polarisiert ist, daß die elektrischen Schwingungen parallel der Achse der Kanalstrahlen etwas intensiver sind als die Schwingungen senk- recht dazu. Dies ist nun, wie wir oben gesehen haben, in der Tat der Fall. Und es liegt auf der Hand, daß die von mir aufgefundene teilweise Polarisation der bewegten H-Serienlinien in den Kanalstrahlen der von Barkla<sup>2)</sup> nach- gewiesenen Erscheinung analog ist, daß die von den Kathoden- strahlelektronen selber emittierte Röntgenstrahlung in bezug auf die Achse des Kathodenstrahlbündels teilweise zugunsten der Schwingungen parallel dieser Achse polarisiert ist.

Die ruhende Intensität der Serienlinien in den Kanal- strahlen kommt nach meiner Ansicht<sup>3)</sup> in folgender Weise zu- stande: ein Kanalstrahl stößt im Verfolg seines Weges auf ein ruhendes Gasatom, wirft dabei ein Elektron oder mehrere in

1) J. Stark, *Ann. d. Phys.* **21.** p. 401. 1906; *Physik. Ztschr.* **8.** p. 397. 1907.

2) Ch. Barkla, *Phil. Trans.* **204.** p. 467. 1905.

3) J. Stark, *Ann. d. Phys.* **21.** p. 430. 1906; **42.** p. 163. 1913; *Physik. Zeitschr.* **8.** p. 397. 1907.

unmittelbarer oder mittelbarer Wirkung aus ihm heraus, so daß sich das neutrale Atom in ein positives Atom verwandelt; infolge dieser Ionisierung erhalten gewisse Elektronen im Atomion eine Schwingungsenergie und strahlen sie dann nach dem Stoß als Lichtenergie aus. Das Auftreten von Schwingungsenergie an den Elektronen eines Atomions infolge dessen Bildung durch Stoß aus einem neutralen Atom läßt sich ungezwungen in folgender Weise erklären. Die Elektronen, welche die Zentra der Serienlinien sind, besitzen im neutralen Atom und im positiven Atomion je eine bestimmte, von der anderen verschiedene Gleichgewichtslage in bezug auf das Atomzentrum. Wird bei der Stoßionisierung ein abtrennbares Elektron (Valenzelektron) aus dem Atom verband herausgestoßen, so verlassen die Serielektronen ihre Gleichgewichtslage im neutralen Atom und werden von inneren Atomkräften nach der neuen Gleichgewichtslage im positiven Atomion zu beschleunigt. Es ist nun der Fall möglich, daß die Serieelektronen mit einer von Null verschiedenen Geschwindigkeit in der neuen Gleichgewichtslage ankommen, dank der gewonnenen kinetischen Energie über sie hinausschwingen und erst nach Ausstrahlung dieser Energie in Schwingungen um ihre neue Gleichgewichtslage in dieser zur Ruhe kommen.

Diese Vorstellung läßt jedenfalls ohne weiteres erkennen, daß die Schwingungen der Serieelektronen bei der Emission ruhender Intensität nicht mehr in bezug auf die Achse der Kanalstrahlengeschwindigkeit polarisiert sein können. In der Tat ist die Emission der ruhenden Serienlinien in bezug auf die Achse der Kanalstrahlen nicht polarisiert, ebensowenig als die aus den Atomen kommende linienhafte Röntgenstrahlung einer Antikathode in bezug auf die Achse des Kathodenstrahlbündels polarisiert ist.

Im übrigen bedarf die obige Vorstellung von dem Ursprung der ruhenden Serienlinien in den Kanalstrahlen noch einer eingehenden Durcharbeitung. Die sich abspielenden Vorgänge scheinen nämlich ziemlich verwickelt zu sein. Denn da das aus dem Atomverband losgesprengte Elektron nicht mit unendlicher großer Geschwindigkeit den Wirkungsbereich des entstehenden positiven Atomions verläßt, so beteiligen sich wahrscheinlich die von ihm ausgehenden Kraftlinien und vielleicht auch solche des sich entfernenden Kanalstrahlenteilchens an der

Überführung der Serienelektronen in die neue Gleichgewichtslage. Über das Maß der kinetischen Energie, mit welcher die Serienelektronen in ihrer neuen Gleichgewichtslage ankommen, läßt sich darum keine bestimmte allgemeine Aussage machen. Es wird das Maß dieser ausstrahlbaren Energie für eine und dieselbe Atomart von dem Verlauf der Ionisierung (Geschwindigkeit, Orientierung und Art des stoßenden Strahles) abhängen und auch von Atom- zu Atomart verschieden sein.

Und im Anschluß an das Vorstehende sei hier gleich folgender Punkt erledigt. Nach dem Stoß eines Kanalstrahls hat man zu Beginn der Emission der ruhenden Serienlinien folgendes System: sich entfernendes Kanalstrahlenteilchen, weglaufendes Elektron aus dem gestoßenen ruhenden Gasatom, in diesem die Serienelektronen auf dem Wege nach ihrer neuen Gleichgewichtslage im positiven Atomion. Legt man nun auf dieses dynamische System ein starkes elektrisches Feld, so wird dieses den ins Spiel tretenden elektrischen Ladungen neue Beschleunigungen aufzwingen und auch einen ihm entstammenden Energiebetrag in das System, vielleicht sogar in die Strahlung hineinbringen. Und vielleicht hat in der Verknüpfung der hierbei sich abspielenden Vorgänge der merkwürdige Einfluß des elektrischen Feldes auf das Intensitätsverhältnis der Komponenten einer ruhenden Serienlinie seinen Grund. Ich habe in dieser Hinsicht zwar eine Reihe bestimmter Vorstellungen entwickelt, es ist mir aber nicht gelungen, zu völlig widerspruchsfreien Folgerungen zu gelangen. Darunter ist auch eine Folgerung, welche der experimentellen Prüfung fähig ist. Und ehe ich diese vorgenommen habe, möchte ich von der Mitteilung der damit zusammenhängenden Vorstellungen absehen. So muß ich hier auf eine theoretische Deutung des Einflusses der elektrischen Feldstärke auf das Intensitätsverhältnis der Komponenten einer ruhenden Serienlinie verzichten.

Am Schlusse dieses Abschnittes seien nur noch folgende Hinweise gegeben. Die Vorstellung, daß die bewegten Serienlinien bei und infolge der Anlagerung eines negativen Elektrons an einen positiven Kanalstrahl zur Emission komme, ist unvereinbar mit der Tatsache der teilweisen Polarisierung der bewegten Serienlinien. Die Tatsache, daß die Emission der bewegten Serienlinien in den Kanalstrahlen teilweise polarisiert,



diejenige der ruhenden Serienlinien dagegen unpolarisiert in bezug auf die Geschwindigkeitsachse der Kanalstrahlen ist, ist unvereinbar mit der Annahme, daß sowohl die bewegten wie die ruhenden Serienlinien von neutralen Atomen infolge des Stoßes eines neutralen Kanalstrahlenatoms auf ein neutrales ruhendes Gasatom emittiert werden, jene von dem bewegten Kanalstrahlenatom, diese von dem ruhenden Gasatom. Denn für die unmittelbare Lichterregung durch Stoß kann nur die Relativgeschwindigkeit von Kanalstrahlenatom und Gasatom in Betracht kommen und es wäre für die vorausgehende Annahme eine zwingende Folgerung, daß die bewegten und ruhenden Serienlinien in bezug auf die Achse der Kanalstrahlen dieselbe Polarisation zeigen müßten.

§ 8. *Intensitätsunterschied der äußeren Komponenten der bewegten H-Serienlinien und Seitenunterschied des bewegten H-Atoms im elektrischen Feld.* Würde der Intensitätsunterschied der äußeren elektrischen Komponenten einer ruhenden Serienlinie durch eine Orientierung des emittierenden Atoms im elektrischen Feld bedingt sein, so würde sich dieser Intensitätsunterschied für einen Beobachter der Lichtemission nicht umkehren, wenn dieser die Richtung des elektrischen Feldes umkehrte. Denn zusammen mit dem elektrischen Feld würde sich ja die von ihr bewirkte Orientierung umkehren. In der Tat ist ja, wie oben mitgeteilt wurde, der Intensitätsunterschied der äußeren Komponenten der ruhenden He- und Li-Linien unabhängig von der Richtung des elektrischen Feldes im Quereffekt und er ist, wie hier nachträglich bemerkt sei, bei den He-Linien in demselben Maße im Längseffekt vorhanden. Mit dieser Feststellung soll indes keineswegs der Intensitätsunterschied der Komponenten einer ruhenden Serienlinie aus einer Orientierung durch das Feld erklärt werden; es soll vielmehr lediglich die Vermutung einer Umkehr dieses Intensitätsunterschieds mit dem Feld auch als theoretisch unhaltbar abgewiesen werden.

Worauf es nun hier ankommt, ist nicht der Intensitätsunterschied der äußeren Komponenten der ruhenden Serienlinien, sondern der Intensitätsunterschied der äußeren Komponenten der bewegten H-Serienlinien für eine Feldstärke größer als  $10000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$ . Dieser Intensitätsunterschied kehrt sich, wie oben festgestellt wurde, mit der Richtung des elek-

trischen Feldes um. Da diese Umkehr nur an den bewegten H-Serienlinien auftritt, so liegt es nahe, sie in Zusammenhang mit der Geschwindigkeit der Licht emittierenden H-Kanalstrahlen zu bringen. Die H-Kanalstrahlen behalten, wenigstens zum größten Teile unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen, die Richtung ihrer Geschwindigkeit in dem leuchtenden elektrischen Feld bei, mag dieses die gleiche oder die entgegengesetzte Richtung wie ihre Geschwindigkeit haben. Man kann demnach dem elektrischen Feld einmal die gleiche Richtung, das andere Mal die entgegengesetzte Richtung zu derjenigen der Kanalstrahlen geben. Erscheint in dem ersten Falle die langwellige elektrische Komponente intensiver, in dem zweiten Falle die kurzwellige Komponente, so ist es natürlich, zu folgern, daß in dem ersten Falle die Elektronen der langwelligen Komponenten auf derjenigen Seite des bewegten H-Atomions liegen, auf welcher infolge der Bewegung die Anregung der Lichtemission intensiver ist. Ferner ist zu folgern, daß die Umkehr des Feldes den auf dieser Seite liegenden Elektronen eine größere Frequenz verleiht, sie also aus ihrer Gleichgewichtslage so verschiebt, daß sie die kurzwellige Komponente der betrachteten Serienlinie emittieren.

Die Umkehrbarkeit des Intensitätsunterschiedes der äußeren Komponenten einer H-Serienlinie führt uns somit zu der Folgerung, daß der H-Kanalstrahl hinsichtlich seiner Lichtemission zwei Seiten in seiner Geschwindigkeitsachse besitzt, eine Seite, die stärker und eine andere, die schwächer zu Lichtemission angeregt wird. Es liegt ohne weiteres die Annahme nahe, daß die in die Bewegungsrichtung schauende Seite des H-Kanalstrahls, seine „Vorderseite“, oder besser, daß die auf dieser liegenden Elektronen intensiver als die auf der Rückseite liegenden Elektronen zu Schwingungen durch den Stoß des H-Kanalstrahls auf entgegenstehende Gasatome zu Lichtemission angeregt werden. Es wird ja die Vorderseite des stoßenden vorwärts fliegenden H-Kanalstrahls zweifellos öfter und stärker in Mitleidenschaft gezogen als die Rückseite.

Die vorstehenden Tatsachen und Überlegungen sind in Fig. 6 anschaulich dargestellt. Die dissymmetrische Deformation des Atoms durch das elektrische Feld ist darin durch die Dissymmetrie der gestrichelten Kurve und durch die ver-

schiedenen Abstände der auf den zwei Atomseiten liegenden Elektronen vom Atomzentrum ausgedrückt, die verschiedenen Amplituden der auf den zwei Atomseiten schwingenden Elektronen durch die verschiedenen Pfeillängen. Aus der Figur läßt sich nachstehende Folgerung ablesen: Indem das äußere elektrische Feld ein Serienelektron aus seiner Gleichgewichtslage im nicht deformierten positiven Atomion näher an das Atomzentrum heranschiebt, verkleinert es die Frequenz der Serienlinie des Elektrons; dagegen wird die Frequenz vergrößert, wenn das Serienelektron aus seiner Gleichgewichtslage im positiven Atomion weiter vom Atomzentrum weg durch eine äußere elektrische Kraft geschoben wird.



Fig. 6.

Nachträglich sei hier noch die Tatsache erwähnt, daß im Längseffekt auch für reinen Wasserstoff die zwei äußeren unpolarisierten Komponenten, welche im Quereffekt den zwei äußeren senkrecht zum Feld schwingenden ungleich intensiven Komponenten entsprechen, keinen Intensitätsunterschied aufweisen. Nach den oben entwickelten theoretischen Anschauungen ist dies zu erwarten. Es steht ja im Längseffekt die Geschwindigkeitsachse der H-Kanalstrahlen senkrecht zur Feldachse; es werden darum die an das Atomzentrum hin- und die von ihm weggeschobenen Elektronen durch Stoß gleich intensiv zu Schwingungen angeregt. Die vorstehenden Darlegungen sollen nur einen vorläufigen Versuch zur Deutung der Umkehrbarkeit des Intensitätsunterschieds der äußeren Kompo-

nennten der bewegten H-Serienlinien darstellen. Sie können nicht den Anspruch auf den Namen einer Theorie erheben. Denn eine solche muß auch die inneren Komponenten der H-Linien in ihr System einbeziehen.

Zum Schluß sei aus den vorstehenden Ergebnissen noch eine Folgerung über die Änderung der Frequenzen der Serienelektronen bei der Umbildung des positiven Atomions zum neutralen Atom gezogen. Wir bringen zu diesem Zweck die Frequenzänderung durch das endliche elektrische Feld in Zusammenhang mit der Änderung durch das elementare elektrische Feld eines negativen Elektrons, das sich in das positive Atomion einbaut. Freilich müssen wir dabei voraussetzen, daß die Änderung des Abstandes zwischen Serienelektronen und Atomzentrum hierbei das gleiche Vorzeichen in der Frequenzänderung hervorbringt wie in dem Effekt des endlichen elektrischen Feldes.

Es liegt nun nahe, zu vermuten, daß die Serienelektronen im positiven Atomion von dem Atomzentrum einen kleineren Abstand besitzen als im neutralen Atom; denn im ersten Falle wirkt die anziehende Kraft der positiven Atomladung auf die Serienelektronen allein, im zweiten Fall verteilt sie sich auf das wiederangelagerte negative Elektron (Valenzelektron). Unter den gemachten Voraussetzungen und bei Richtigkeit dieser Vermutung sind darum die Frequenzen der Serienelektronen im neutralen Atom vermutlich größer und wahrscheinlich sehr viel größer als ihre Frequenzen im positiven Atomion, oder auch mit anderen Worten, durch die Ionisierung des neutralen Atoms also durch die Abtrennung eines Valenzelektrons zweier, dreier usw. rücken die Frequenzen der zurückbleibenden Serienelektronen des Atoms aus dem Ultraviolett nach dem Ultrarot zu, und zwar für das positiv zweifach geladene Atomion weiter als für das positiv einfach geladene Atomion, für das dreifach geladene weiter als für das zweifach geladene. Ich könnte als Bestätigung dieser Folgerung mehrere Beispiele anführen (Serien von He, Hg, Cd, Zn, Sr, Ca, Mg); da mir aber ihre hypothetischen Voraussetzungen noch zu wenig begründet erscheinen, so möchte ich von weiteren Ausführungen über die obige Idee absehen.

Auch folgende andere Idee möchte ich hier nur andeuten. Es ist denkbar, daß die Serienelektronen eines Atom-

teiles infolge der Art des Atombaus bereits im neutralen Atom in dem elektrischen Feld von Seite eines anderen Atomteiles sich befinden oder infolge der Ionisierung des Atoms in ein solches elektrisches Feld geraten; ihre Schwingungen parallel und senkrecht zu diesen inneratomischen elektrischen Kraftlinien werden dann im allgemeinen verschiedene Frequenzen besitzen.

Zum Schluß möchte ich noch einmal betonen, daß ich meine sowohl hier wie an anderer Stelle mitgeteilten theoretischen Ansichten nur als vorläufige betrachtet wissen möchte. Sie werden wahrscheinlich weitgehend abgeändert oder vielleicht durch ganz andere Vorstellungen ersetzt werden müssen. Für mich liegt ihr Wert darin, daß sie mir gute heuristische Dienste geleistet haben; ich halte aber an ihnen nicht unbelehrbar fest; falls von anderer Seite Ansichten, welche in systematischer und heuristischer Hinsicht mehr als die von mir verwendeten leisten, entwickelt werden sollten, werde ich diesen anderen Ansichten ohne Zögern den Vorzug geben. Eine meiner Vorstellungen scheint mir allerdings einen Kern von Wahrheit zu enthalten, nämlich die Idee eines Seitenunterschiedes eines bewegten Kanalstrahlenteilchens in der Achse der Geschwindigkeit und die Idee eines Seitenunterschiedes eines elektrisch deformierten Atoms in der Achse des äußeren Feldes. Mit diesem Seitenunterschied hängt jedenfalls die Intensitätsdissymmetrie der elektrischen Komponenten der bewegten H-Serienlinien und vielleicht auch die Abstands- und Intensitätsdissymmetrie der elektrischen Komponenten ruhender Serienlinien zusammen. Der Seitenunterschied eines Atoms in der Achse eines äußeren elektrischen Feldes ist in gewisser Weise analog dem Vorzeichenunterschied von Drehbewegungen der Elektronen eines Atoms um die Achse eines äußeren magnetischen Feldes.

Aachen, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule, 12. Febr. 1914.

(Eingegangen 18. Februar 1914.)

#### 4. Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien.

##### IV. Linienarten, Verbreiterung;<sup>1)</sup> von J. Stark und H. Kirschbaum.

(Hierzu Tafel VIII u. IX.)

Inhalt: § 1. Problem. — § 2. Elektrische Methoden. — § 3. Optische Methoden. — § 4. Serie des Wasserstoffs. — § 5. Serien des Heliums. — § 6. Serien des Lithiums. — § 7. Linien des Natriums, Magnesiums, Calciums, Aluminiums, Thalliums und Quecksilbers. — § 8. Seriengesetze des elektrischen Effektes. — § 9. Bandenlinien des Wasserstoffs und Stickstoffs im elektrischen Feld. — § 10. Verbreiterung von Serienlinien durch Strom- und Dampfdichte und Effekt des elektrischen Feldes. — § 11. Druckverschiebung von Spektrallinien und Effekt des elektrischen Feldes.

§ 1. *Problem.* Nach der Auffindung des Effektes des elektrischen Feldes auf Spektrallinien bei mehreren Linien des Wasserstoffs und des Heliums erhob sich natürlich sofort die Frage nach dem Verhalten der Spektrallinien anderer Elemente. Es wäre wenig wissenschaftlich und würde das Einschlagen eines weiten Weges zu dem Ziel einer jeden Forschung, zu Gesetzmäßigkeiten, bedeuten, wollte man auf Geratewohl neue Linien zufällig ausgewählter Elemente auf den neuen Effekt hin vielleicht aus dem einen Grund untersuchen, weil sie leicht in großer Intensität in einem starken elektrischen Feld zur Emission gebracht werden können. Vielmehr wird es sich empfehlen, die zu untersuchenden Elemente und bei diesen wieder die zu untersuchenden Linien streng nach Gesichtspunkten auszuwählen und dann auch technischen Schwierigkeiten, die sich der Untersuchung gewisser Linien entgegenstellen, nicht aus dem Wege zu gehen. Die Gesichtspunkte selbst sind aus den experimentell gesicherten bisherigen spek-

1) Ausgeführt mit Unterstützung der Rheinischen Gesellschaft für wissenschaftliche Forschung und des Solvay-Institutes.

tralanalytischen Ergebnissen von theoretischer Bedeutung zu gewinnen.

Gemäß dieser Überlegung haben wir uns zunächst die Aufgabe gestellt, Linie für Linie einer Rydbergschen Serie von der ersten bis zu einer möglichst hohen Nummer zu untersuchen, dies zunächst für die Serien eines Elementes, dann für die gleichnamigen Serien anderer Elemente nach Fingerzeigen des periodischen Systems der Elemente zu tun. So durften wir hoffen, einige allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten aufzufinden und eine experimentelle Vorarbeit für den theoretischen Vergleich der Atomstrukturen verschiedener Elemente zu liefern.

Wir müssen nun leider gestehen, daß es uns bis jetzt nur zum Teil gelungen ist, diese allerdings große Aufgabe zu lösen. Mit einem lichtstarken Konkavgitter wären wir viel weiter gekommen; aber wir konnten in kurzer Zeit kein solches Gitter erhalten und so blieb uns nichts anderes übrig, als mit dem kleinen lichtschwachen Gitter, das uns zur Verfügung stand, der Natur soviel als möglich abzurufen. Auch machte die Ausarbeitung der elektrischen Methoden, ein beliebiges Element in den Kanalstrahlen zum Leuchten zu bringen, manche Schwierigkeit. Der Leser möge darum entschuldigen, wenn wir die bis jetzt gewonnenen Resultate schon jetzt mitteilen, so sehr sie noch der Vervollkommnung und Erweiterung bedürfen. Sie werden vielleicht dem Theoretiker einen Fingerzeig geben und dem Experimentator als Vorarbeit für weitere oder bessere Untersuchungen dienen können.

§ 2. *Elektrische Methoden.* Es gibt verschiedene Methoden, die Atome eines chemischen Elementes in den Kanalstrahlen zum Leuchten zu bringen. Kommt erstens das Element als elementares Gas vor, so kann man dieses zur Füllung der Kanalstrahlenröhre benutzen; ist hierbei der Druck des gesättigten Dampfes allein für den Betrieb der Röhre zu klein, so mischt man ihm Wasserstoff bei und läßt den Dampf aus einem erhitzten Seitenrohr langsam in die Kanalstrahlenröhre destillieren. Dies haben wir z. B. bei Quecksilber getan.

Besitzt das Element selber nicht bei gewöhnlicher Temperatur einen hinreichenden Dampfdruck, so ist zweitens der Fall möglich, daß es in einer Verbindung mit einem anderen Element vorkommt, welche bei mäßigen Temperaturen einen



beträchtlichen Dampfdruck hat. Es kann dann die dampfförmige Verbindung zur Füllung der Kanalstrahlenröhre verwendet werden. Nur muß die Verbindung die Eigenschaft haben, daß sie im Glimmstrom nicht zu rasch zersetzt und dabei das zu untersuchende Element in festem Zustand auf der Glaswand niedergeschlagen wird. So läßt sich die Lichtemission des Kohlenstoffs in Verbindung mit Sauerstoff ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) leicht untersuchen, da abgesetzter Kohlenstoff durch den aktiven Sauerstoff im Glimmstrom sofort wieder oxydiert wird. Dagegen würde die Untersuchung des Kohlenstoffs in Verbindung mit Wasserstoff ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) große Schwierigkeit machen, da die Kohlenwasserstoffe im Glimmstrom sehr rasch in Kohle und Wasserstoff zerfallen und sich nicht mehr zurückbilden. Ähnlich läßt sich Nickel im Nickelcarbonyl aus dem gleichen Grunde nicht im Glimmstrom halten; dagegen ist Aluminium leicht in seinem Chlorid in den Kanalstrahlen zu untersuchen, da sich das Chlorid zu einem großen Teile wieder aus den Zersetzungsprodukten Chlor und Aluminium zurückbildet. So haben wir auch Thallium und Thalliumchlorür untersucht. Dieses besitzt zwar bei Zimmertemperatur einen nicht hinreichenden Dampfdruck, jedoch bei  $200\text{--}300^\circ$ . Aus diesem Grunde haben wir Thalliumchlorür in einer  $0,75\text{ mm}$  dicken Schicht auf die eine Elektrode des Spannungsfeldes, welche der Glimmstromkathode gegenübergestellt ist, aufgeschmolzen. Durch die auffallenden Kanalstrahlen wurde es dann beim Betrieb der Röhre erwärmt und gab in das Spannungsfeld Dampf ab; um diese Erwärmung zu steigern, haben wir in diesem Falle ausnahmsweise keine Ventiltröhre vor die Kanalstrahlenröhre geschaltet, so daß das Chlorür auch von den Kathodenstrahlen des Schließungsstromes durch die Löcher der vor ihr liegenden Elektrode hindurch getroffen und erwärmt werden konnte. Freilich ändert sich bei diesem Verfahren infolge der Verdampfung der festen Verbindung auf der einen Elektrode der Abstand zwischen den zwei Elektroden des Spannungsfeldes. Dieses Verfahren ist also nur bei mehr als  $2\text{ mm}$  Elektrodenabstand und bei Benutzung eines lichtstarken Spektrographen zu verwenden, der ein ausreichendes intensives Spektrogramm liefert, bevor der Elektrodenabstand sich in störender Weise geändert hat.

Ist das zu untersuchende Element ein festes Metall, das sich zu dünnen Platten verarbeiten läßt, so kann man drittens die Elektroden des Spannungsfeldes aus ihm herstellen lassen. Da ja beide Elektroden des Spannungsfeldes von Kanalstrahlen getroffen werden, so erfahren sie eine Zerstäubung, so daß während des richtigen Betriebes der Röhre der Teildruck der zerstäubten Metallatome im Spannungsfeld beständig einen beträchtlichen Wert hat. Sie werden dann hier durch den Stoß der Kathoden- und Kanalstrahlen zur Emission ruhender Serienlinien angeregt. Auf diese Weise haben wir, da wir Elektroden aus Aluminium verwandten, auf fast allen unseren Spektrogrammen von der Lichtemission aus dem Spannungsfeld ziemlich intensiv die Aluminiumlinien erhalten. Die Zerstäubungsmethode wird sich ziemlich oft verwenden lassen. Um die Zerstäubung besonders intensiv zu machen, wird man gut tun, als Füllgas in der Kanalstrahlenröhre ein schweres Gas,<sup>1)</sup> so Quecksilberdampf in Mischung mit Wasserstoff oder Argon zu verwenden.

Bei den Alkalien und alkalischen Erden läßt sich endlich eine vierte Methode mit Vorteil verwenden, welche der Zerstäubungsmethode ähnlich ist. Fallen nämlich hinreichend schnelle Kanalstrahlen auf farblose Salze oder Oxyde der Alkalien oder alkalischen Erden, so leuchtet die Salzoberfläche ziemlich intensiv in den Serienlinien des Metalls. Diese interessante Erscheinung ist zuerst von V. Carlheim-Gyllensköld<sup>2)</sup> und G. Wendt und dem einen<sup>3)</sup> von uns untersucht worden. Die zwei letzteren haben gezeigt, daß die Emission der Serienlinien nicht innerhalb des festen Salzes, sondern in dem Gasraum unmittelbar an der Salzoberfläche erfolgt. Sie haben zum mindesten wahrscheinlich gemacht, daß die Serienemission hierbei in folgender Weise zustande kommt. Durch einen auf ein Salz-molekül fallenden Kanalstrahl wird das Metallatom als positives Ion herausgeworfen und zugleich zur Emission seiner Serienlinien angeregt. Absorbiert die feste Salzoberfläche nicht ihre Schwingungsenergie, so kann diese von den abgesprengten

1) Vgl. V. Kohlschütter, *Jahrb. d. Rad. u. El.* 8. p. 355. 1912.

2) V. Carlheim-Gyllensköld, *Arch. f. Mat., Astr. och Fys.* 4. Nr. 33. 1908.

3) J. Stark u. G. Wendt, *Ann. d. Phys.* 38. p. 669. 1912.

Atomionen in den Gasraum hinübergetragen und dann hier ausgestrahlt werden. Wie nach dieser Auffassung zu erwarten ist und wie in der Tat die Beobachtung bestätigt, ist die leuchtende Gasschicht an der Salzoberfläche um so dicker, je größer die Geschwindigkeit der abgesprengten Metallionen ist; denn um so weiter vermögen diese vorwärts zu fliegen, ehe ihre bei der Abtrennung angeregte Lichtemission erlischt. Bei einem und demselben Metall, z. B. Natrium, ist demnach die leuchtende Schichtdicke um so größer, je größer die kinetische Energie der auffallenden Kanalstrahlen, je größer also der sie erzeugende Kathodenfall ist. Sie ist ferner für einen und denselben Kathodenfall um so größer, je kleiner das Gewicht des Metallatoms ist. So liefert Lithium leicht Schichtdicken bis zu 3 mm, bei Natrium läßt sich indes schon eine Schichtdicke von 1 mm nur schwer erzielen und noch dünner wird sie bei den schwereren Alkalien. Ähnlich steht es in der Reihe der alkalischen Erden.

Abgesehen von Lichterregung bei der Abtrennung können die zerstäubten Metallatome bei dieser Methode noch durch den Stoß von Kathoden- oder Kanalstrahlen im Spannungsfeld zu Lichtemission angeregt werden. So ist zu verstehen, daß die vorstehende vierte Methode bei richtiger Handhabung eine intensive Lichtemission im Spannungsfeld liefert. In der Tat haben wir bei Lithium, Natrium und Calcium nach dieser Methode eine sehr intensive Lichtemission im Spannungsfeld erhalten. Um rasch hintereinander mit Hilfe derselben Kanalstrahlenröhre verschiedene Elemente nach dieser Methode untersuchen zu können, haben wir sie in folgender Weise ausgearbeitet.

Auf eine flache Scheibe aus Eisen (Fig. 1) wurde über einer Vertiefung in ihr ein dünnes mit vielen Löchern versehenes Platinblech gespannt, so daß es 0,25—0,5 mm unter dem Rand der tellerartigen Eisenscheibe und 0,5—0,75 mm über dem Boden in dieser sich hielt. Auf den so zugerichteten Halter wurde das zu untersuchende Metallsalz aufgeschichtet, erst wasserfrei

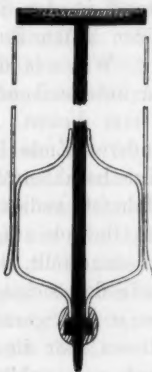


Fig. 1.

gemacht und dann von oben und unten her so stark erwärmt, daß es schmolz und zwischen Eisenscheibe und Platinblech floß. Darauf wurde neues Salz in solcher Menge aufgeschichtet, daß bei erneutem Schmelzen eine den Tellerrand überragende Salzschrift sich bildete. Gleich zu Beginn des Erstarrens, während das Salz noch weich war, wurde dann mit einer Feile die Salzschrift eben gemacht und konnte darauf zusammen mit ihrem Träger in die Kanalstrahlenröhre eingesetzt werden. Das Platinblech wurde deswegen in das Salz unmittelbar unter dessen Oberfläche eingeschmolzen, um erstens den Stromwiderstand in der Salzschrift klein zu machen und um zweitens einen guten Zusammenhalt in der Salzschrift zu verbürgen.

Wie aus der Fig. 1 weiter zu ersehen ist, war der das zu untersuchende Salz tragende Eisenteller zentrisch auf einen 5 mm dicken, 20 cm langen Eisenstab aufgesetzt. Dessen anderes Ende lag in dem Mund eines Schliffverschlusses der Kanalstrahlenröhre. Dieser Schliffverschluß war mit etwas Hahnfett gedichtet. Auf das untere Ende des Eisenstabes war ein Gewinde aufgeschnitten, auf diesem wurde eine Laufschrabe so eingestellt, daß der von dem Stab gehaltene Eisenteller gerade den richtigen Abstand von der Glimmstromkathode hatte, wenn die Schraube fest an dem Glasrohr saß. Darauf wurde dieses über die Schraube hinweg mit dem Eisenstab mit Siegelack gut verkittet. Sollte ein neues Salz untersucht werden, so wurde der Schliffverschluß mitsamt dem Eisenstab und dem auf ihm sitzenden Teller aus der Röhre herausgenommen und nach Beschickung des Tellers mit dem neuen Salz wieder eingesetzt.

Die hierbei von uns verwendete Kanalstrahlenröhre hat die Form, die wir bereits in Abhandlung III beschrieben haben. Sie war also am Spannungsfeld mit einem Seitenrohr versehen, auf welchem eine Flußspatplatte saß.

Bei Füllung der Kanalstrahlenröhre mit Wasserstoff wären die untersuchenden Salze oberflächlich rasch zu Metall reduziert worden. Aus dessen Oberfläche hätten dann die zerstäubten Metallionen nicht leuchtend austreten können; man hätte so nur die geringe Lichtemission im Spannungsfeld an den hier von Strahlen gestoßenen zerstäubten Metallatomen erhalten. Wir haben darum die Kanalstrahlenröhre bei diesen Beobachtungen mit Sauerstoff betrieben, indem wir durch elektrische

Heizung eines mit Kaliumchlorat gefüllten Seitenrohres dauernd Sauerstoff in die Röhre entwickelten und aus dieser dauernd Gas abpumpten. So ließ sich zwar eine Schwärzung der bestrahlten Salze nicht ganz vermeiden, immerhin blieb aber die Lichtemission über ihnen hinreichend intensiv.

In der vorstehenden Weise haben wir Lithium, Natrium, Magnesium und Calcium untersucht. Wir verwendeten hierbei die Chloride dieser Metalle.

§ 3. *Optische Methoden.* Als Spektrographen haben wir in der vorliegenden Untersuchung ein Rowlandsches Konkavgitter verwendet. Sein Radius ist 1,5 m, seine geteilte Fläche  $3,2 \times 5$  cm, seine Teilung 15000 Linien auf dem Zoll. Wir haben es so aufgestellt, daß Spalt, Beugungsbild und Gittermitte nahezu auf einem Kreis liegen. Seine Dispersion beträgt hierbei in Blau erster Ordnung  $1:8,9 \text{ mm}:\text{\AA}$ .

Das leuchtende Spannungsfeld wurde wieder wie früher durch ein Kalkspatrhomboeder hindurch scharf auf den Spalt abgebildet, so daß die zwei senkrecht zueinander schwingenden Bilder vertikal übereinander lagen. Die Länge des Kalkspatrhomboeders (2,5 cm) senkrecht zur optischen Achse war so gewählt, daß die zwei Bilder (0,5—1,75 mm lang) sich bei der größten Länge eben berührten. Zur Abbildung diente ein Quarz-Flußspat-Achromat von 16 cm Brennweite für D.

Die Kassetten zu dem Gitter waren aus Metall, in ihnen wurden 9 cm lange Streifen von Agfa-Extrarapid-Platten aneinandergereiht und durch kräftige Stahlfedern unverrückbar angedrückt.

Zur Beurteilung der Lichtstärke des Gitters in seinen verschiedenen Ordnungen, ferner zum Verständnis der auf den Tafeln mitgeteilten Reproduktionen einiger unserer Spektrogramme sind vielleicht für den Fernerstehenden folgende Hinweise nicht überflüssig. Wird eine Lichtquelle punktförmig auf den Spalt eines Konkavgitters von der von uns benutzten Aufstellung abgebildet, so erscheinen die Beugungsbilder des lichtgefüllten Spaltpunktes nicht als Punkte, sondern als kurze Striche parallel den Gitterstrichen. Diese dem Spaltpunkt entsprechenden Bildstriche sind in der Nähe der Gitternormalen also im Ultraviolett erster Ordnung noch angenähert Punkte, sie verlängern sich indes mehr und mehr mit wachsendem Winkel-

abstand von der Gitternormale, also mit zunehmender Wellenlänge in der ersten Ordnung nach Rot zu und auch beim Übergang in das Ultraviolett zweiter Ordnung. Dementsprechend verlängern sich z. B. in Fig. 1 der Taf. VIII mit wachsender Wellenlänge die elektrischen Komponenten der Wasserstofflinien, die durch die stigmatische Abbildung des leuchtenden Spannungsfeldes auf dem Spalt erhalten wurden; sie schieben sich dabei nach oben und unten übereinander und gleichzeitig verlängern sich mehr und mehr in ihr Gebiet die Vergleichslinien, die über und unter sie entworfen wurden.

Die vorstehende Zunahme des Astigmatismus und der Auseinanderziehung der Bildstriche mit wachsendem Winkelabstand von der Gitternormalen bringt bei punktförmigem Bild auf dem Spalt den großen Nachteil mit sich, daß mit zunehmendem Winkelabstand, also mit zunehmender Wellenlänge und vor allem beim Übergang in die zweite Ordnung die Beleuchtungsstärke in den Bildstrichen immer kleiner wird. Aus diesem Grunde haben wir bei der ohnehin geringen Lichtstärke selbst bei stigmatischer Abbildung nur sehr wenige besonders intensive Linien in der zweiten oder gar dritten Ordnung erhalten oder wir beschränkten unsere Aufnahmen von vornherein auf die erste Ordnung.

Der Astigmatismus des Konkavgitters störte auch bei der Aufnahme der unzerlegten Vergleichslinien, von welchen der Abstand ihrer elektrischen Komponenten gemessen werden sollte. Sie wurden in zwei verschiedenen Arten in den Spektrogrammen entworfen. In einigen Fällen war das Spannungsfeld so kurz (0,75 mm), daß zwischen seinen zwei Bildern auf dem Gitterspalt ein kleiner lichtleerer Zwischenraum entstand. Es wurde in einigen dieser Fälle nach erfolgter Aufnahme der Lichtemission des Spannungsfeldes durch ein Blatt Papier, in dem ein 0,1 mm breiter horizontaler Schlitz angebracht war, der Spalt so abgedeckt, daß der Schlitz gerade zwischen die zwei Bilder des Spannungsfeldes zu liegen kam. Dann wurde vor das abbildende Objektiv die Vergleichslichtquelle gesetzt, und für kurze Zeit ihr unscharfes Bild über das ganze den Spalt abdeckende Blatt Papier geworfen. Im Spektrogramm erschienen dann in der Mitte zwischen den senkrecht zueinander polarisierten Linienkomponenten des Spannungsfeldes die

Vergleichslinien als kurze Striche. Indes störte hierbei einmal das Übergreifen dieser Striche über jene Linienkomponenten infolge der astigmatischen Abbildung, und war das Gitter bei der Aufnahme der Vergleichslinien nicht genau symmetrisch mit Licht gefüllt, so verlängerten sich die Vergleichslinienstriche keilförmig nicht genau symmetrisch parallel zu den Linien bei gleichmäßiger Füllung des Gitters. Die so gewonnenen Spektrogramme mußten darum im Falle sehr kleiner Linienzerlegung mit sehr großer Vorsicht verwertet werden.

In den meisten Fällen nahmen wir die unzerlegten Vergleichslinien in folgender Weise auf. Nach erfolgter Aufnahme der Lichtemission des Spannungsfeldes legten wir einen Streifen Papier horizontal so auf den Spalt, daß dieser über die zwei Bilder des Spannungsfeldes noch 1—2 mm sowohl nach oben als nach unten hinaus abdeckt war. So erschienen die Vergleichslinien nur ober- und unterhalb ihrer elektrischen Komponenten im Spektrogramm, und zwar traten ihre diesen zugewandten Spitzen, wie bereits erwähnt wurde, infolge des Astigmatismus um so näher an diese heran, je größer die Wellenlänge war. Diese Spitzen waren indes nicht immer symmetrisch keilförmig, bei ungleichmäßiger Füllung des Gitters wurden sie dissymmetrisch und konnten darum nicht mehr zu genauer Markierung der Lage der unzerlegten Linie benutzt werden. Zur Messung des Komponentenabstandes von der unzerlegten Linie mußten deshalb längere Stücke von den Vergleichslinien in das Gesichtsfeld des zur Ausmessung der Spektrogramme benutzten Zeiss'schen Meßmikroskops gebracht werden, was indes nicht bei allen Linien in befriedigender Weise möglich war. Aus diesen Gründen sind die kleinen von uns angegebenen Komponentenabstände nur wenig genau, und auf die Messung ganz kleiner Abstände haben wir lieber ganz verzichtet und nur ihr Vorzeichen in den folgenden Tabellen mitgeteilt.

Erwähnt sei noch, daß die Expositionen der geringen Lichtstärke des verwendeten Gitters wegen von 8 bis zu 24 Stunden ausgedehnt wurden. Da hierbei die Versuchsbedingungen in der Röhre, vor allem die Spannungsdifferenz auf dem elektrischen Feld konstant gehalten werden mußten, so war die auf die Aufnahme zu verwendende Mühe nicht gering.



§ 4. *Serie des Wasserstoffs.* Zum Verständnis der nachfolgenden Tabellen ist folgendes zu bemerken. Die Zahlen in der Spalte „Komponentenabstand“ geben in Å. den Abstand einer Komponente von der unzerlegten Linie, das Vorzeichen + bedeutet eine Zunahme der Wellenlänge, — eine Abnahme. Die Intensitätsangaben geben nur ein ungefähres Maß für die Schwärzung einer Komponente auf unseren Spektrogrammen; die Intensität 1 bezeichnet eine nur eben wahrnehmbare Schwärzung, 10 die größte vorkommende Schwärzung. Die Gliednummern sind nach Rydbergs Zählung und Formel wiedergegeben, welche ja die Beziehung zwischen den verschiedenen Serien am einfachsten und besten zum Ausdruck bringt.

Tabelle I.

Wasserstoff (28500 Volt  $\times$  cm<sup>-1</sup>).

Serie	Wellenlänge in Å.	Gliednummer	Komponentenabstand, parallele Schwing.	Intensität, Bemerkung	Komponentenabstand, senkrechte Schwing.	Intensität, Bemerkung
Diffuse Nebenserie	6563,04	2	{ + 3,42 — 3,15	6 3	{ + 0,18	8
	4861,49	3	{ + 4,18 + 0,89 — 4,01	10 1, ungenau 7	{ + 2,23 + 0,89 — 2,14	8 1, sehr klein 6
	4340,66	4	{ + 6,72 + 1,53 — 1,88 — 6,23	6 1, sehr klein 1, sehr klein 4	{ + 4,41 + 0,89 — 4,18	4 4 2
	4101,85	5	{ + 8,54 + 3,56 — 2,80 — 9,16	3 1 1 2	{ + 6,27 + 1,90 — 2,86 — 6,72	2 1 1 1

In Fig. 1 der Taf. VIII<sup>1)</sup> ist die Zerlegung der vier ersten Glieder der Wasserstoffserie zwischen den unzerlegten Vergleichslinien etwa in dreifacher Vergrößerung wiedergegeben.

1) Die vier Diapositive von den photographischen Vorlagen zu den zwei Tafeln der vorliegenden Abhandlung sind zu beziehen von Photograph Gerhard Mertens, Templergraben, in Aachen.

§ 5. *Serien des Heliums.* Helium besitzt zwei Gruppen von Serien, die eine Gruppe, eine scharfe Hauptserie und eine diffuse Nebenserie, hat nach der Untersuchung ihrer bewegten Streifen in den Kanalstrahlen<sup>1)</sup> das positiv einwertige Heliumatomion (Helium I) als Träger, die andere Seriengruppe das positive zweiwertige Heliumatomion (Helium II, „Parhelium“).

Tabelle II.

Helium I (28 500 Volt  $\times$  cm<sup>-1</sup>).

Serie	Wellenlänge in Å.	Gliederzahl	Komponentenabstand, parallele Schwing.	Intensität, Bemerkung	Komponentenabstand, senkrechte Schwing.	Intensität, Bemerkung
Scharfe Hauptserie	11170	1		nicht beob.		nicht beob.
	3888,78	2	+ sehr klein	10	+ sehr klein	10
	3187,83	3	+ 0,18	4	+ 0,09	4
Scharfe Nebenserie	7065,48	2		nicht beob.		nicht beob.
	4713,25	3	+ sehr klein	5	+ sehr klein	5
	4120,97	4	+ 0,27	3	+ 0,18	3
	3867,61	5	+ 0,98	1	+ 0,84	1
Diffuse Nebenserie	5875,87	2	+ 0,14	4	+ 0,09	4
	4471,65	3	+ 1,20	8	+ 1,07	8
			+ 0,04	1, zweifelhaft	+ sehr klein	1, zweifelhaft
			- 2,94	6	- 2,63	6
	4026,34	4	+ 3,47	5	+ 3,12	5
			- 0,40	5	- 0,40	5
			- 4,23	4	- 4,01	4
	3819,75	5	+ 5,34	2	+ 5,16	2
			+ 1,78	3	+ 1,78	3
			- 2,05	3	- 1,69	3
			- 5,96	2	- 5,61	2, verbreitert
	3705,15	6	+ 8,28	1, zweifelhaft	+ 7,80	1, zweifelhaft
			+ 4,23	1	+ 3,74	1
			- 0,58	1	- 0,312	1
			- 4,54	1	- 3,18	1
			- 9,41	1	- 7,39	1

1) J. Stark, A. Fischer und H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 40. p. 499. 1913.

Tabelle III.

Helium II (28500 Volt  $\times$  cm<sup>-1</sup>).

Serie	Wellenlänge in Å.	Gliednummer	Komponentenabstand, parallele Schwing.	Intensität, Bemerkung	Komponentenabstand, senkrechte Schwing.	Intensität, Bemerkung
Scharfe Hauptserie	20400	1		nicht beob.		nicht beob.
	5015,73	2	— sehr klein		— sehr klein	
	3964,87	3	— 0,40	3	— 0,31	3
	3613,78	1	{ + 0,67	1	{ + 0,66	1
		2	{ - 2,31	2	{ - 1,82	2
Scharfe Nebenserie	7281,81	2		nicht beob.		nicht beob.
	5047,82	3		nicht beob.		nicht beob.
	4437,72	4	+ 0,80	2	+ 0,71	2
	4169,13	5	+ 1,78	1	+ 1,60	1
Diffuse Nebenserie	6678,37	2	+ 0,44	1	+ 0,34	1
	4922,10	3	{ + 2,49	4	{ + 1,91	4
			{ + 0,89	1, zweifelhaft	{ + 0,89	1, zweifelhaft
			{ - 2,68	3	{ - 2,67	2
			{ + 4,81	2	{ + 4,09	2, verbreitert
	4388,10	4	{ + 0,53	2	{ - 0,193	3
			{ - 4,27	1	{ - 4,01	1
			{ - 7,74	2	{ - 7,74	1
	4143,92	5		{ mindestens		{ mindestens
				{ 4 Kompon.		{ 4 Kompon.

Vergleicht man in den zwei vorstehenden Tabellen die Zerlegungen (Abstand der äußeren Komponenten) einer Linie von He I mit der Linie gleicher Nummer von He II, sei es in der Hauptserie, sei es in einer der Nebenserien, so findet man, daß die Zerlegung einer Linie von He II durchweg größer ist als diejenige der entsprechenden Linie von He I.

In Fig. 2 der Taf. I sind die Zerlegungen der vier ersten Glieder der diffusen Nebenserie von He I in etwa dreifacher Vergrößerung zwischen den unzerlegten Vergleichslinien wiedergegeben.

§ 6. *Serien des Lithiums.* Während die Tabellen für Wasserstoff und Helium von Spektrogrammen für konstanten Glimmstrom abgenommen sind, bezieht sich die nachstehende

Tabelle auf ein Spektrogramm, bei dessen Aufnahme der Glimmstrom mit dem Induktorium erzeugt wurde. Die Genauigkeit ihrer Angaben ist darum wohl geringer, aber nicht viel gemäß den Darlegungen in Abhandlung III.

Tabelle IV.

Lithium (38000 Volt  $\times$  cm<sup>-1</sup>).

Serie	Wellenlänge in Å.	Gliednummer	Komponentenabstand, parallele Schwing.	Intensität, Bemerkung	Komponentenabstand, senkrechte Schwing.	Intensität, Bemerkung
Scharfe Hauptserie	8708,2	1		nicht beob.		nicht beob.
	3232,77	2	+ 0,133	4	+ 0,05	4
Scharfe Nebenserie	4971,98	3	+ klein	1	+ klein	1
	4273,34	4	+ 0,36	2	+ 0,13	2
Diffuse Nebenserie	6103,84	2	+ klein	3	+ klein	3
	4602,37	3	+ 1,24	8	+ 1,07	8
			- 0,53	1, zweifelhaft	- 0,53	1, zweifelhaft
			- 3,43	6	- 3,12	6
	4132,93	4	+ 3,56	3	+ 2,98	3
			- 0,71	4	- 0,62	4
			- 4,98	2	- 4,63	2
			+ 6,41	1, ungenau	+ 6,27	1, ungenau
	3915,59	5	+ 1,82	1 „	+ 1,42	1 „
			- 2,94	1 „	- 2,22	1 „
			- 7,21	1 „	- 6,45	1 „

In Fig. 3 der Taf. VIII sind die Zerlegungen der ersten Glieder der diffusen Nebenserie des Lithiums ohne Vergleichslinien in etwa dreifacher Vergrößerung wiedergegeben. Auf dem Spektrogramm, von welchem die Messungen der obigen Tabelle abgenommen sind, wurden die Vergleichslinien von Lithium im Kohlelichtbogen entworfen; sie erschienen besonders in der diffusen Nebenserie in der bekannten Weise stark verbreitert; aus diesem Grund ist die Messung des Abstandes der elektrischen Komponenten von der Verbindungslinie der Spitzen der unzerlegten Linie nicht genau.

§ 7. *Linien des Natriums, Magnesiums, Calciums, Aluminiums, Thalliums und Quecksilbers.* Am ersten scharfen Hauptserienduplet  $\lambda$  5896,16 ( $D_1$ ) und 5890,19 Å. ( $D_2$ ) des Natriums konnten wir lediglich feststellen, daß ein elektrisches Feld von  $35000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  in sehr kleinem Abstand von der unzerlegten Linie auf deren langwelliger Seite eine senkrecht und eine etwas weiter verschobene parallel zum Feld schwingende Komponente hervorbringt. Etwas weiter wird das auf unserem Spektrogramme als eine Linie erscheinende zweite scharfe Hauptserienduplet  $\lambda$  3303,07 — 3302,47 Å. zerlegt; es erscheint auf der langwelligen Seite der unzerlegten Linie in 0,1 Å. Abstand eine parallel schwingende Komponente, in noch kleinerem, nicht meßbaren Abstand eine senkrecht zum Feld schwingende Komponente. Weitere Na-Linien konnten wir der Lichtschwäche unseres Gitters wegen nicht untersuchen.

Gering ist auch die Ausbeute unserer Spektrogramme für das Magnesiumspektrum. Wir können lediglich folgendes feststellen. Die Einzellinie  $\lambda$  2852 Å. wird nur sehr wenig durch ein Feld von  $35000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  zerlegt, und zwar hat die einzig wahrnehmbare parallel schwingende Komponente auf ihrer langwelligen Seite einen größeren Abstand als die einzig wahrnehmbare senkrecht zum Feld schwingende Komponente. Das gleiche Resultat gilt für das erste scharfe Hauptserienduplet  $\lambda$  2802,80 — 2795,63 Å. und das erste diffuse Nebenserienduplet  $\lambda$  3838,44 — 3832,46 — 3829,51 Å.

Über die im Spektrum des Calciums beobachteten Serienlinien gibt die Tabelle V Auskunft.

Keine merkliche Zerlegung haben wir ferner an folgenden Ca-Linien beobachtet: 4586,12 (Intensität 2) — 4581,66 (1) — 4578,82 (1) — 4318,80 (1) — 4307,91 (1) — 4302,68 (1) — 4299,14 (1) — 4289,51 (2) — 4283,16 (1) Å.

Von den Al-Linien haben wir das erste scharfe und das erste diffuse Nebenserienduplet auf zahlreichen Spektrogrammen erhalten. Die Linien des scharfen Duplets 3961,68(4) — 3944,16(4) Å. werden je in eine parallel und senkrecht zum Feld schwingende Komponente zerlegt, jene hat + 0,15 Å., diese + 0,07 Å. Abstand von der unzerlegten Linie für eine Feldstärke von  $30000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$ . Das gleiche gilt für das erste diffuse Nebenserienduplet  $\lambda$  3092,84(2) und 3082,27(2) Å., der Ab-

Tabelle V.

Calciumlinien ( $44000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$ ).

Serie	Wellenlänge in Å.	Glied- num- mer	Komponenten- abstand, parallele Schwingungen	Inten- sität, Bemer- kung	Komponenten- abstand, senkrechte Schwingungen	Inten- sität, Bemer- kung
Ein- zel- linie	4226,91	—	+ klein	10	+ sehr klein	10
Scharfe Duplet- Hauptserie	3968,63	1,1	+ klein	6	+ sehr klein	6
	3933,83	1,2	+ klein	7	+ sehr klein	7
Scharfe Duplet- Nebenserie	3737,08	2,1	+ 0,18	4	+ klein	4
	3706,18	2,2	+ 0,18	3	+ klein	3
Diffuse Duplet- Nebenserie	3179,45	2,1	+ 0,18	2	+ klein	2
	3158,98	2,2	+ 0,18	2	+ klein	2
Diffuse Triplet- Nebenserie	4456,08	2,1	keine merkliche Zerlegung	1	keine merkliche Zerlegung	1
	4454,97			3		3
	4435,86	2,2		3		3
	4435,13			3		3
	4425,61	2,3		2		2
	3644,50	3,1	+ sehr klein	2	+ sehr klein	2
	3630,83	3,2	+ „ „	1	+ „ „	1
3624,15	3,3	+ „ „	1	+ „ „	1	

stand der parallel schwingenden Komponente beträgt für diese Linien  $+ 0,38 \text{ Å.}$ , derjenige der senkrecht schwingenden Komponente  $0,08 \text{ Å.}$  Für das zweite und dritte diffuse Nebenserienduplet  $\lambda 2575 - 2568 \text{ Å.}$  und  $\lambda 2373 - 2367 \text{ Å.}$  haben wir außerdem mit einem Quarzspektrographen ohne Anwendung des Kalkspatrhomboiders eine Aufnahme gemacht, nur um zu sehen, ob diese Linien bereits in mehrere parallel oder senkrecht zum Feld schwingende Komponenten von angenähert gleicher Intensität zerlegt werden. Obwohl indes für die untersuchten Linien die Dispersion größer als  $1:10 \text{ mm}:\text{Å.}$  war,

erhielten wir ziemlich scharfe Linien aus dem elektrischen Feld. Jene Linien können also wie die Linien des ersten Duplets wohl in ein Duplet nach längeren Wellen zu zerlegt werden, aber nicht in mehrere angenähert gleich intensive Komponenten, welche auf entgegengesetzten Seiten der unzerlegten Linie liegen.

Bei Thallium konnten wir für ein Feld von  $30000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$  die Linien  $\lambda 3775,87$  und  $\lambda 3519,39 \text{ \AA}$ . erhalten. Beide lassen eine geringe Dupletzerlegung erkennen, bei welcher die parallel schwingende Komponente wieder wie in den meisten Fällen den größeren Abstand hat.

Die von uns untersuchten Linien des Quecksilberspektrums sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI.  
Quecksilberlinien ( $18000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$ ).

Serie	Wellenlänge in Å.	Glieder-nummer	Komponenten-abstand, parallele Schwingungen	Inten-sität, Bemer-kung	Komponenten-abstand, senkrechte Schwingungen	Inten-sität, Bemer-kung
Scharfe Triplet-Nebenserie	4358,56	2,2	+ klein	6	+ sehr klein	6
	4046,78	2,3	+ klein	4	+ sehr klein	4
Diffuse Triplet-Nebenserie	3663,05	2,1	+ 0,36	1	+ 0,24	1
	3655,00		+ 0,22	2	+ 0,17	2
	3650,31		+ 0,22	4	+ 0,13	4
	3131,95	2,2	+ 0,40	2	+ 0,26	2
	3131,66					
	3125,75					
	3021,68	3,1	+ 0,31	1	+ 0,22	1
			stark verbreitert nach langwelliger Seite	1	stark verbreitert nach langwelliger Seite	1
	4078		+ klein		+ klein	

Es mag gleich hier bemerkt sein, daß gemäß den vorausgehenden Resultaten zahlreiche Dupletzerlegungen (eine parallel und eine senkrecht zum Feld schwingende Komponente auf derselben Seite der unzerlegten Linie) im Effekt des elektrischen



Feldes auf Spektrallinien vorkommen. Diese Art der elektrischen Zerlegung fordert die von W. Voigt<sup>1)</sup> vor einigen Jahren vorgeschlagene Theorie des elektrischen Analogons zum Zeemaneffekt. Wie diese Theorie wenigstens in erster Annäherung für schwache Felder voraussagte und wie zahlreiche Dupletzerlegungen in der Tat bestätigen, ist die Dupletzerlegung nur sehr klein und außerdem ist der Abstand der parallel schwingenden Komponente von der unzerlegten Linie merklich größer als derjenige der senkrecht zum Feld schwingenden Komponente. Ob bei jenen Dupletzerlegungen für größere Feldstärken nicht noch weitere Komponenten sichtbar werden, ferner, ob sie proportional der ersten oder zweiten Potenz der Feldstärke erfolgen, darüber lassen unsere Beobachtungen keine sichere Aussage zu.

§ 8. *Seriengesetze des elektrischen Effektes.* So beschränkt das obige Beobachtungsmaterial noch ist, so lassen sich aus ihm doch schon einige Gesetzmäßigkeiten durch den Vergleich der Linien und Serien verschiedener Elemente gewinnen.

Allgemein für eine Serie, jedenfalls für die scharfe Haupt- und Neben- und die diffuse Nebenserie, scheint folgender Satz zu gelten: Innerhalb einer Serie nimmt die Zerlegung, der Abstand der äußeren Komponenten, mit wachsender Gliednummer zu. Die Aufsuchung einer Beziehung zwischen Zerlegung und Wellenlänge erscheint so lange bedenklich, als nicht für alle verglichenen Linien Proportionalität zwischen Zerlegung und Feldstärke nachgewiesen ist. Bis jetzt kommt in dieser Hinsicht lediglich die diffuse Serie des Wasserstoffs in Betracht. Und auch in diesem Falle dürfte es sich empfehlen, nicht nach einem Zusammenhang zwischen der in Wellenlänge gemessenen Zerlegung und der Wellenlänge selbst, sondern nach einem Zusammenhang zwischen der in Wellenzahlen ( $1/\lambda$ ) gemessenen Zerlegung und der Gliednummer einer Linie zu suchen.

Der Vergleich der Zerlegungen verschiedener Serien kann sich nach dem Vorhergehenden nur auf Linien von gleicher Gliednummer erstrecken. Ein solcher Vergleich für die Serien des Heliums und des Lithiums ergibt folgendes: Die Linien

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 4. p. 197. 1901.

der diffusen Nebenserien werden beträchtlich stärker zerlegt als die Linien der scharfen Haupt- und Nebenserie. Die Linien der scharfen Haupt- und der scharfen Nebenserie zeigen angenähert gleich große Zerlegungen; dies Resultat entspricht dem von Rydberg aufgedeckten Zusammenhang zwischen diesen zwei Serien. Bei Helium I und bei Lithium stimmen die scharfe Haupt- und Nebenserie auch insofern überein, als ihre ersten Glieder stark dissymmetrisch zerlegt werden und beide nur langwellige Komponenten aufweisen; im Gegensatz hierzu verhalten sich beim Helium II scharfe Haupt- und Nebenserie umgekehrt, indem bei dieser die stärkeren Komponenten auf der langwelligen, bei jener auf der kurzwelligen Seite der unzerlegten Linien auftreten.

In der Abhandlung I wurde der Satz ausgesprochen, daß die Linien einer und derselben Serie denselben elektrischen Effekt zeigen, indes bereits mit der Einschränkung, daß der Komponentenabstand für die aufeinanderfolgenden Gliednummern nicht gleich groß ist. Nach den in dieser Untersuchung gewonnenen weiteren Resultaten scheint es zunächst, als ob jener Satz nicht einmal hinsichtlich der Komponentenzahl aufeinanderfolgender Glieder richtig ist. Er ist jedenfalls unrichtig, wenn für jedes Glied nur die angenähert gleich intensiven Komponenten gezählt werden. Es ist aber doch möglich, daß er sich als richtig herausstellt, wenn sämtliche Komponenten einer Linie gezählt werden, auch die ganz schwachen, welche erst in sehr starken Feldern herauskommen. Wie ja in der Abhandlung III an mehreren Beispielen gezeigt wurde, ist das Intensitätsverhältnis der elektrischen Komponenten einer Linie in merkwürdiger Weise von der Feldstärke abhängig. Immerhin ist dies aber ein Punkt, der noch weiterer Untersuchung bedarf, insonderheit muß das Verhalten der niedrigen Gliednummern in sehr starken Feldern mit Hilfe lichtstarker Apparate von großer Dispersion untersucht werden.<sup>1)</sup>

1) Es sei hier folgende nicht unwichtige Bemerkung eingefügt. In den obigen Tabellen haben wir bei einer Reihe von Linien eine Dupletzerlegung verzeichnet, d. h. es ist bei ihnen, zumeist auf ihrer langwelligen Seite, auf unseren Spektrogrammen nur eine einzige parallel dem Feld schwingende elektrische Komponente und auf derselben Linienseite eine senkrecht dazu schwingende Komponente merkbar. Man beachte indes

Auf die Frage, wie sich gleiche Gliednummern derselben Serien verschiedener Elemente verhalten, kann nur eine vorläufige Antwort gegeben werden. Es ist sicher, daß in dieser Hinsicht der neue Effekt nicht das einfache Gesetz wie der Zeemaneffekt befolgt, der ja nicht bloß für alle Linien derselben Serie, sondern sogar für dieselben Serien verschiedener Elemente mit einer geringen Einschränkung derselbe ist. Für die Erforschung der Atomstruktur mag es als Vorteil gelten, daß dies einfache Gesetz für den neuen Effekt nicht gilt. Zwar insofern scheinen die verschiedenen Elemente übereinzustimmen, als bei allen die diffusen Serien stärker als die scharfen zerlegt werden; schon der Vergleich der diffusen Nebenserien des Wasserstoffs, Heliums und Lithiums lehrt indes, daß nicht bloß die Größe der Zerlegung, sondern auch die relative Lage der elektrischen Komponenten eines Seriengliedes von einer bestimmten Nummer für verschiedene Elemente verschieden ist. So werden die Linien der diffusen Serie des Wasserstoffs noch angenähert symmetrisch und beträchtlich weit zerlegt; die entsprechenden Linien des Lithiums und des Heliums dagegen werden merklich dissymmetrisch zur unzerlegten Linie und weniger weit zerlegt. Die Änderung des elektrischen Effektes beim Übergang von dem in chemischer Hinsicht in einziger Art dastehenden Wasserstoff zu den schwereren Elementen He und Li ist beträchtlich; dagegen zeigen die Zerlegungen der entsprechenden He- und Li-Linien eine in die Augen springende Ähnlichkeit.

Zur Würdigung dieser Verhältnisse ist es vielleicht am Platze, sich der Rydbergschen Formeln<sup>1)</sup> für die diffuse

wohl, alle diese Dupletzerlegungen sind sehr klein. Und wie die dissymmetrische Quartettzerlegung von He  $\lambda$  4472 Å. bei kleinen Feldern infolge der großen Intensitätsabnahme der kurzwelligen Komponenten in eine scheinbare Dupletzerlegung ausartet, so dürften, wie wir vermuten, auch die von uns beobachteten Dupletzerlegungen nur scheinbar sein, insofern die auf der entgegengesetzten Linienseite liegenden Komponenten unsichtbar geblieben sind. Bei weiterer Zerlegung durch ein stärkeres Feld dürften diese Komponenten sichtbar, ja vielleicht ebenso intensiv wie die zuerst erscheinenden Komponenten werden. Diese Vermutung ist sachgemäß experimentell zu prüfen.

1) J. R. Rydberg, Svenska Vet. Akad. Handl. 23, Nr. 11, 1890. Rapp. prés. au congrès int. de phys. II, p. 200—224, 1900.

Nebenserie der drei vorstehenden Elemente zu erinnern. Bedeutet  $\lambda$  die Wellenlänge,  $N_0$  die Rydbergsche universelle Konstante,  $m$  eine Nummer in der Reihe der ganzen Zahlen 2, 3, 4, 5 . . . , so werden die Wellenzahlen der diffusen Serie von Wasserstoff, Helium und Lithium durch folgende Formeln gegeben:

$$\frac{1}{\lambda} = N_0 \left[ \frac{1}{(1+1)^2} - \frac{1}{(1+m)^2} \right] \text{ H}$$

$$\frac{1}{\lambda} = N_0 \left[ \frac{1}{(1+0,939\dots)^2} - \frac{1}{(0,996\dots+m)^2} \right] \text{ He I}$$

$$\frac{1}{\lambda} = N_0 \left[ \frac{1}{(1+0,958\dots)^2} - \frac{1}{(0,998\dots+m)^2} \right] \text{ Li.}$$

Nach diesen Formeln ist der Wasserstoff vor den anderen Elementen durch die Einfachheit oder Ganzzahligkeit seiner Serienkonstanten ausgezeichnet. Die Serienkonstanten der zwei anderen Elemente erscheinen relativ zu denjenigen des Wasserstoffs (Eins) „deformiert“. Ähnlich ist auch im elektrischen Effekt der Wasserstoff durch die angenäherte Symmetrie und die Größe der Zerlegung seiner Serienlinien ausgezeichnet, die Zerlegungen der entsprechenden He- und Li-Linien sind im Vergleich dazu „deformiert“ und verkleinert.

Der Vergleich der Zerlegungen der He- und Li-Linien lehrt weiter, daß diejenigen der Li-Linien für dieselbe Feldstärke merklich kleiner sind als diejenigen der entsprechenden He-Linien. Dies mag eine Folge der Art der Atomstruktur oder des Atomgewichts sein. Damit kommen wir zu der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Atomgewicht und elektrischem Effekt.

Zunächst ist klar, daß man zur Beantwortung dieser Frage die elektrischen Effekte entsprechender Linien verschiedener Elemente derselben Vertikalreihe des periodischen Systems miteinander zu vergleichen hat. Nach dem in dieser Hinsicht leider sehr spärlichen Material, das wir bis jetzt gewonnen haben, scheint mit wachsendem Atomgewicht in einer solchen Reihe der elektrische Effekt zwar etwas abzunehmen, aber für Atomgewichte über 20 nur in geringem Maße. Für die endgültige Beantwortung jener wichtigen Frage ist die Schaffung

eines umfassenden Beobachtungsmaterials notwendig. Dies wird dann auch ohne weiteres eine Antwort auf die Frage nach dem elektrischen Effekt der Komponenten eines Seriengliedes, z. B. eines Duplets und Triplets geben. Wir konnten bis jetzt in dieser Hinsicht nur die geringen Dupletzerlegungen der Komponenten von Duplets und Triplets niedriger Gliednummern miteinander vergleichen, und soweit dies Material überhaupt einen Schluß zuläßt, scheint es, daß die Komponenten eines Seriengliedes jedenfalls angenähert die gleiche Zerlegung durch ein elektrisches Feld erfahren.

Sehen wir ab von den kleinen ungenau gemessenen Abständen elektrischer Komponenten von der unzerlegten Linie, so ergibt sich in bemerkenswerter Übereinstimmung mit der erwähnten Voigtschen Theorie der allgemeine Satz, daß für eine jede elektrisch zerlegte Linie der Abstand einer senkrecht zum Feld schwingenden Komponente von der unzerlegten Linie immer kleiner als derjenige der zu ihr gehörigen parallel schwingenden Komponente oder höchstens diesem gleich ist.

Bei angenähert symmetrisch, aber schwach zerlegten Linien, ferner bei dissymmetrisch zerlegten Linien (ruhende Intensität) sind die langwelligen Komponenten intensiver als die kurzwelligen. Von diesem Satz machen nur die Linien der scharfen Hauptserie von Helium II eine Ausnahme.

Was den Vergleich des elektrischen Effektes entsprechender Linien von Elementen aus verschiedenen Vertikalreihen des periodischen Systems betrifft, so reicht unser Material hierfür ebenfalls nicht aus. Wir können nach den gewonnenen Andeutungen lediglich die Vermutung äußern, daß entsprechende Linien angenähert gleich schwerer Elemente aus verschiedenen Vertikalreihen der Art und Größe nach verschiedene elektrische Effekte zeigen. Und zwar scheint hierbei das Atomvolumen oder auch die Valenzzahl eine Rolle zu spielen; die Linien von Elementen mit kleinem Atomvolumen wie diejenigen des vierwertigen Kohlenstoffs und des dreiwertigen Aluminiums scheinen gegenüber dem elektrischen Feld weniger empfindlich zu sein als die entsprechenden Linien von Elementen größeren Atomgewichts, aber kleinerer Valenzzahl. In diesem Zusammenhang sei nämlich noch nachgetragen, daß an zwei Linien des Kohlenstoffs ( $\lambda$  2478 und  $\lambda$  4267 Å.) in einem Feld

von 20000 Volt  $\times$  cm<sup>-1</sup> noch nicht der Beginn einer Zerlegung merkbar war.

Ein weiterer Punkt, welcher ebenfalls Aufmerksamkeit und eingehende Untersuchung verdient, ist die Zerlegung von gleichen Gliednummern derselben Serie verschiedenartiger Atomionen desselben Elementes. Für den Fall des Heliums ist ja bereits oben festgestellt worden, daß die Gliednummern der Serien des positiv zweiwertigen Heliumatomions durchweg stärker zerlegt werden als die entsprechenden Gliednummern des positiv einwertigen Heliumatomions. Es wird zu prüfen sein, ob dies Verhältnis bei anderen Elementen wiederkehrt.

Die vorstehenden Feststellungen regen zur Aufwerfung einer wichtigen Frage an. An den Kathoden- und Kanalstrahlen wurde experimentell festgestellt, daß das elektrische Ladungsquantum eines solchen Strahles im elektrischen bzw. magnetischen Feld die Kraft  $e\mathfrak{E}$  bzw.  $e \left[ \mathfrak{H} \frac{v}{c} \right]$  erfährt, wo  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  die Feldstärken,  $v$  die Geschwindigkeit,  $e$  die Ladung des Quantums bedeuten. Erfährt nun ein elektrisches Quantum  $e$ , z. B. ein Elektron, das in ein Atom eingebaut ist, sich also in der Nachbarschaft zahlreicher anderer Ladungsquanten befindet, in dem äußeren endlichen Feld  $\mathfrak{E}$  bzw.  $\mathfrak{H}$  genau dieselbe Kraft  $e\mathfrak{E}$  bzw.  $e \left[ \mathfrak{H} \frac{v}{c} \right]$  wie, wenn es für sich allein, entfernt von anderen Quanten im Feld sich befinden würde? In der Theorie des Zeemaneffektes ist diese Frage stillschweigend bejaht worden, es ist anzunehmen, aus wohl erwogenen Gründen. Ob man dasselbe für den Fall des elektrischen Feldes tun darf, erscheint fraglich. Denn es ist wahrscheinlich, daß die Zahl der elektrischen Kraftlinien, welche ein neben anderen Quanten im Atomverband sitzendes Elektron von Seite eines äußeren endlichen Feldes an sich zieht, beeinflußt wird durch die Zahl der Kraftlinien, welche benachbarte Quanten auf sich konzentrieren oder nach dem Ort des betrachteten Serienelectrons aus sich heraus in der einen oder anderen Richtung über die Kraftlinien des äußeren Feldes lagern. Hierbei dürften vor allem die an der Oberfläche eines chemischen Atoms sitzenden, leicht verschiebbaren Elektronen eine Rolle spielen, welchen eine Hypothese des einen von uns die Funktion der chemischen Valenzkraft zuweist. Je mehr derartige verschiebbare und

abtrennbare Valenzelektronen ein chemisches Atom an seiner Oberfläche sitzen hat, desto mehr werden seine Serienelektronen vor den Kraftlinien eines äußeren elektrischen Feldes geschützt sein. Werden sie indes durch stufenweise Abtrennung eines Valenzelektrons zweier oder dreier dieses Schutzes beraubt, so geraten sie in ein stufenweise stärker werdendes elektrisches Feld, und es mag aus diesem Grunde die Zerlegung von entsprechenden Serienlinien positiv verschieden geladener Atomionen desselben Elementes verschieden groß sein. Jedenfalls liegt in diesem vermutlichen Einfluß der Valenzelektronen chemischer Atome auf den elektrischen Effekt ihrer Serienelektronen ein sehr interessanter Punkt vor, welcher eingehende Untersuchung verdient.

§ 9. *Bandenlinien des Wasserstoffs und Stickstoffs im elektrischen Feld.* Die Bandenlinien von Elementen und Verbindungen treten in den Kanalstrahlen nur in geringer Intensität auf. Aus diesem Grunde ist ihre Untersuchung im elektrischen Feld nur mit Hilfe lichtstarker Spektrographen möglich. Wir haben bis jetzt erst eine Reihe von Bandenlinien des Wasserstoffs, nämlich  $\lambda$  4634 — 4632 — 4628 — 4618 — 4583 — 4580 — 4573 — 4568 — 4079 — 4070 — 4067 — 4063 Å. und einige Bandenkanten des Stickstoffs, nämlich  $\lambda$  4651 und 4278 Å. und innerhalb der zweiten Bande die ersten 14 starken Linien hinter der Bandenkante untersucht. Die Feldstärke betrug hierbei 13000 bis zu 47000 Volt  $\times$  cm<sup>-1</sup>. Wir haben indes an keiner der genannten Bandenlinien eine deutliche Zerlegung feststellen können.

Aus diesem negativen Resultat darf man nun natürlich keinesfalls folgern, daß allgemein die Bandenlinien durch ein elektrisches Feld nicht zerlegt werden. Zeigen ja auch Serienlinien von niedriger Gliednummer nur eine sehr kleine oder keine merkbare Zerlegung. Durch sehr starke Felder mögen auch die obigen Bandenlinien zerlegt werden und es mag Bandenlinien geben, die schon von mäßig starken Feldern zerlegt werden. Immerhin ist es auffallend, daß zahlreiche Bandenlinien des Wasserstoffs noch nicht ein Zehntel Å. Zerlegung für Feldstärken zeigen, für welche die Serienlinien dieses Elementes schon in Komponenten 20 Å. Abstand zerlegt sind.

Die Feststellung dieser Tatsache gibt einen starken An-



reiz zu theoretischen Erwägungen. Es sei indes hier nur darauf hingewiesen, daß gemäß den Ansichten des einen<sup>1)</sup> von uns die Elektronen (Valenzelektronen), welche die Zentra der Bandenlinien sind, eine andere Rolle im oder am Atom spielen und eine andere Dynamik besitzen als die Serienelektronen, so daß ihre Linien im elektrischen wie im magnetischen Feld sich wesentlich anders wie die Serienlinien verhalten werden. Eine eingehende theoretische Würdigung des Verhaltens der Bandenlinien im elektrischen Feld sei bis zu ihrer genaueren und ausgedehnteren experimentellen Untersuchung aufgeschoben.

§ 10. *Verbreiterung von Serienlinien durch Strom- und Dampfdichte und Effekt des elektrischen Feldes.* Über die Verbreiterung von Linien sind schon mancherlei Beobachtungen und ziemlich viele geistreiche theoretische Untersuchungen veröffentlicht worden. Es ist hier natürlich nicht möglich, sie zu erwähnen oder an sie anzuknüpfen. Darüber herrscht ja wohl allgemeine Übereinstimmung, daß eine Linienverbreiterung gemäß dem Dopplerschen Prinzip infolge der ungeordneten thermischen Bewegung der Linienträger in der Sehachse eintreten muß. Indes sind zahlreiche Fälle von Linienverbreiterung bekannt geworden, welche sich nicht nach dem Dopplerschen Prinzip deuten lassen. So werden durch Erhöhung der Dampf- oder der Stromdichte so große Linienverbreiterungen erzielt, daß sich unmöglich große molekulare Geschwindigkeiten der Linienträger aus ihnen nach dem Dopplerschen Prinzip berechnen würden, oder es kommt wie beim Lithium der Fall vor, daß innerhalb derselben Lichtquelle verschiedene Linien desselben Elementes (diffuse und scharfe Serienlinien) eine sehr verschiedene Verbreiterung aufweisen, eine Erscheinung, für welche das Dopplersche Prinzip völlig versagt. Es ist darum sicher, daß es noch eine andere Wirkung geben muß, welche wie die thermische Bewegung und unter Umständen sogar in weit überlegenem Maße Linien verbreitert.

Nachdem nun einmal gezeigt war, daß Serienlinien durch ein elektrisches Feld in ziemlich weit abstehende Komponenten zerlegt werden können, lag die Vermutung nahe, daß

1) Vgl. J. Stark, Die elementare Strahlung, S. Hirzel, Leipzig 1911.

Serienlinien durch die Wirkung elementarer elektrischer Felder von seiten der Gasmoleküle auf die emittierenden oder absorbierenden Serienelektronen benachbarter Gasmoleküle beträchtlich verbreitert werden können. Diese Vermutung hat der eine<sup>1)</sup> von uns schon vor mehreren Jahren geäußert; er ist jetzt in der Lage, ihre Richtigkeit experimentell zu erweisen.

Wenn die Linienverbreiterung durch Dampf- oder Stromdichte eine Wirkung der zwischenmolekularen elektrischen Felder ist, dann müssen ihre Seriengesetze dieselben sein wie diejenigen des elektrischen Feldes. Dies ist in der Tat der Fall, wenn man beim Vergleich der Linien verschiedener Serien darauf achtet, daß die verglichenen Linien am Orte der unverbreiterten Linie gleiche Intensitäten besitzen. Linien, welche hier ungleich intensiv sind, können allein dadurch ungleich breit erscheinen. Auch sind umgekehrte Linien von dem Vergleich aus naheliegendem Grunde auszuschließen.

Beachtet man diese Forderung, so findet man, daß durchweg alle Linien, welche leicht durch Erhöhung der Stromdichte verbreitert werden, einen großen elektrischen Effekt zeigen. So werden die Linien der diffusen Nebenserien, welche vom elektrischen Feld viel weiter zerlegt werden, auch stärker verbreitert als die Linien der scharfen Haupt- und Nebenserie. Hierbei sind natürlich Linien von gleicher Nummer in der Serie miteinander zu vergleichen.

Ferner nimmt — gleiche Intensität ( $J_0$ ) an dem Ort der unverbreiterten Linie vorausgesetzt — die Verbreiterung, der Abstand einer gewissen Intensität ( $J = \pi J_0$ ) in der Verbreiterung von der unverbreiterten Linie, in einer jeden Serie mit wachsender Nummer der Linie zu, genau wie der Effekt eines äußeren elektrischen Feldes auf die Serienlinien.

Die Dissymmetrie der Verbreiterung einer Linie (intensiver nach Rot oder nach Violett) entspricht der Dissymmetrie des Effektes eines äußeren elektrischen Feldes.

Als Beispiele zur Veranschaulichung der vorstehenden Sätze sind auf der Taf. IX mehrere Linienbilder von unseren Spektrogrammen zusammengestellt. Fig. 1a zeigt die drei

---

1) J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. 8. p. 109. 1906; Ann. d. Phys. 21. p. 422. 1906.

ersten Glieder ( $H_a$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ) der diffusen Nebenserie des Wasserstoffs, wie sie an der positiven Säule des Glimmstroms in einer Kapillare von 0,5 mm Durchmesser bei kleiner momentaner Stromstärke (10 Milliamp.) erhalten; sie erscheinen unter diesen Bedingungen scharf und schmal. Fig. 1b zeigt dieselben Linien in derselben Röhre bei demselben Gasdruck, indes für den Fall, daß durch Vorschaltung einer Funkenstrecke in freier Luft und Parallelschaltung einer Kapazität die große momentane Stromstärke (100 Amp.) eines oszillatorischen Lichtbogenfunken auf denselben Stromquerschnitt gelegt wird. Die Linien erscheinen nun stark verbreitert, und zwar mit wachsender Nummer in zunehmendem Maße. Dies ist auch in Fig. 1c der Fall, deren Linien an dem oszillatorischen Funken zwischen Aluminiumkugeln in Wasserstoff von Atmosphärendruck aufgenommen wurden. Darunter (Fig. 1d) sind die Zerlegungen der drei Wasserstofflinien durch ein Feld von 27000 Volt  $\times$  cm<sup>-1</sup> gelegt. In allen vier Figg. a, b, c, d ist die Dispersion dieselbe, nämlich 1:89 mm:Å.

Ein weiteres Beispiel gibt die Fig. 2 der Taf. IX für die ersten drei Glieder der diffusen Nebenserie des Lithiums. Bei geringer Gasdichte vor der Oberfläche des von Kanalstrahlen getroffenen Lithiumsalzes erscheinen diese Linien ohne elektrisches Feld scharf und schmal (Fig. 2a). Im Lichtbogen in freier Luft (Fig. 2b) sind sie dagegen um so mehr verbreitert, je höher ihre Gliednummer ist. Diesen Gang mit der Gliednummer zeigt auch die Zerlegung durch ein äußeres elektrisches Feld, wie aus der darunter gesetzten Fig. 2c zu sehen ist.

Fig. 3 der Tafel gibt endlich ein Beispiel einer dissymmetrischen Verbreiterung (Fig. 3b) und der ihr entsprechenden dissymmetrischen Zerlegung durch ein äußeres elektrisches Feld.

Der Vergleich einer Verbreiterung (Abstand eines Punktes in der Verbreiterung von der unverbreiterten Linie) läßt unter Annahme der Proportionalität zwischen Zerlegung und elektrischer Feldstärke eine untere Grenze für die Stärke der die Verbreiterung bewirkenden elementaren elektrischen Felder berechnen. So kommen z. B. in kondensierten Funken in Wasserstoff von 760 mm Druck am Ort der emittierenden H-Serienelektronen elementare Feldstärken von nahezu 300000 Volt  $\times$  cm<sup>-1</sup>

ziemlich häufig vor, wie aus der maximalen noch wahrnehmbaren Verbreiterung von  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  zu schließen ist.

Wir haben zunächst die Frage offen gelassen, welcher Art die elektrischen Felder, die von der Oberfläche eines Gasmoleküls aus die Serienlinien benachbarter Atome verbreitern. Nachdem durch die Forschung der letzten Jahrzehnte außer jedem Zweifel gesetzt ist, daß im chemischen Atom positive und negative Ladungsquanten vorkommen, ergibt sich von selbst die Folgerung, daß in der Umgebung eines chemischen Atoms oder Moleküls, ausgehend von dessen Oberfläche, elektrische Kraftlinien verlaufen. In der von dem einen von uns aufgestellten Valenzhypothese wird insonderheit angenommen, daß an der Oberfläche elektrische Kraftlinien von negativen Valenzelektronen nach positiven Stellen des eigenen Atoms oder fremder Atome sich spannen. Gemäß dieser Vorstellung können selbst solche Gasmoleküle (Atome), deren elektrische Gesamtladung Null ist, die Serienlinien benachbarter Atome verbreitern, und diese Verbreiterung durch neutrale Moleküle wird wie deren oberflächliches elektrisches Feld von Atom- zu Atomart verschieden stark sein. Es gibt indes eine Art von Gasmolekülen, von denen wir eine besonders große Verbreiterung der Serienlinien benachbarter Atome erwarten dürfen; dies sind diejenigen Moleküle, deren elektrische Gesamtladung einen von Null verschiedenen positiven oder negativen Wert hat, also die Gasionen. Denn in ihrer Umgebung verlaufen ja, auswärts in der Ferne entgegengesetzte Ladungen suchend, die auf der Ionenladung sitzenden elektrischen Kraftlinien. Vermehrt man darum die Ionendichte in einem leuchtenden Gas, indem man etwa die Stromdichte bei konstantem Gasdruck vermehrt, so muß die Zahl und Stärke der an den einzelnen Linienträgern vorkommenden elementaren elektrischen Felder zunehmen und damit auch die Verbreiterung der Linien des leuchtenden Aggregates. Dies entspricht in der Tat der Erfahrung. Die Zunahme der Temperatur wirkt zwar in dem gleichen Sinne mit, spielt indes eine untergeordnete Rolle.

Es muß Aufgabe weiterer experimenteller Untersuchungen sein, über die Erscheinung der Linienverbreiterung nach den hier gewonnenen Gesichtspunkten sachgemäße und systematische Beobachtungen zu sammeln. Hier sei nur noch folgender Hinweis

gegeben. Da die Linienverbreiterung durch zwischenmolekulare elektrische Kräfte im allgemeinen groß ist verglichen mit der thermischen Linienverbreiterung nach dem Dopplerschen Prinzip, so dürfte es nicht leicht sein, die zweite Art der Verbreiterung rein für sich, ungestört durch die elektrische Verbreiterung, herzustellen. Sie wird sich mit Annäherung nur in verdünnten Gasen bei geringer Strom- oder Ionendichte gewinnen lassen.

§ 11. *Druckverschiebung von Spektrallinien und Effekt des elektrischen Feldes.* An der Wirklichkeit der von W. J. Humphreys und J. F. Mohler<sup>1)</sup> entdeckten sogenannten Druckverschiebung von Spektrallinien kann heute wohl kein Zweifel mehr bestehen. Bei dieser Erscheinung verschiebt sich der Schwerpunkt der Intensität einer Serienlinie nach längeren Wellen, wenn der Gasdruck am Emissionsort der Linie erhöht wird. Es sind mehrere Erklärungen für diese merkwürdige Erscheinung vorgeschlagen worden; auch der eine von uns hat einen derartigen Versuch<sup>2)</sup> gemacht. Er hält ihn indes nicht mehr für richtig, ist jedoch in der Lage, auf Grund der Untersuchungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien nunmehr eine Erklärung für die Druckverschiebung der Serienlinien zu geben, welche mindestens sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Wie oben festgestellt wurde, sind für alle angenähert symmetrisch, aber schwach zerlegten und für alle diasymmetrisch zerlegten Serienlinien (ruhende Intensität) die langwelligen Komponenten intensiver als die kurzwelligen. Dies muß ebenso wie für den zerlegenden elektrischen Effekt eines endlichen Feldes auch für denjenigen der elementaren zwischenmolekularen elektrischen Felder gelten. Diese bringen ja, wie oben festgestellt wurde, die Verbreiterung der Serienlinien durch Strom- und Dampfdichte zustande. Der elektrische Effekt der zwischenmolekularen Felder muß darum auch die Eigenheit der Intensitätsdiasymmetrie zugunsten der längeren Wellen zeigen; es muß also in der kontinuierlichen Aneinanderreihung der elektrischen Komponenten einer Linie unter der Wirkung der

1) W. J. Humphreys u. J. F. Mohler, *Astrophys. Journ.* 3. p. 144. 1896.

2) J. Stark, *Verh. d. D. Physik. Ges.* 8. p. 107. 1906.

zwischenmolekularen Felder der Intensitätsschwerpunkt der so verbreiterten Linie von kürzeren nach längeren Wellen rücken.

Unter diese Folgerung fallen alle von uns untersuchten Serienlinien, nur die scharfen Hauptserienlinien des Heliums II scheinen hiervon eine Ausnahme zu machen. Indes wird bei ihnen die intensivere kurzwellige Komponente weiter von der unzerlegten Linie durch ein elektrisches Feld weggeschoben als die langwellige Komponente; aus diesem Grund kann in der kontinuierlichen Zusammen- und Überlagerung der Komponenten in der Verbreiterung doch die langwellige Seite dieser Linien intensiver werden. Übrigens sind diese Linien noch nicht auf Druckverschiebung untersucht worden und es ist gar kein Grund einzusehen, warum sich nicht auch Linien finden lassen sollten, die durch Druckerhöhung nach kürzeren Wellen verschoben werden. Es sind zwar bereits sehr viele Linien<sup>1)</sup> auf Druckverschiebung untersucht worden, aber nicht systematisch nach den Gesichtspunkten der Rydbergischen Serienlehre.

Der nähere Vergleich der qualitativen und quantitativen Züge des Effektes eines endlichen elektrischen Feldes und der Druckverschiebung zeigt eine unverkennbare Übereinstimmung. Eine allgemein gültige Regel über die Abhängigkeit der Druckverschiebung von der Wellenlänge hat sich nicht finden lassen; nur wird behauptet, daß innerhalb einer Serie die Verschiebung mit abnehmender Wellenlänge abnehmen soll. Nach unseren Erfahrungen über den elektrischen Effekt ist es ausgeschlossen, daß sich ein für alle Serienlinien gültiger gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Wellenlänge und der Intensitätsdissymmetrie der Zerlegung finden läßt. Aus den Beobachtungen an den He- und Li-Serien ist indes zu entnehmen, daß die Intensitätsdissymmetrie der Zerlegung und darum auch die Druckverschiebung mit abnehmender Wellenlänge innerhalb derselben Serie kleiner wird.

Vergleicht man die bis jetzt auf den elektrischen Effekt untersuchten Serienlinien hinsichtlich Größe und Intensitätsdissymmetrie der Zerlegung mit ihren Druckverschiebungen, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den hier und

1) Vgl. W. J. Humphreys, Bericht über die Verschiebung von Spektrallinien durch Druck. Jahrb. d. Rad. u. El. 5. p. 324. 1908.

den dort beobachteten Werten. So zeichnet sich die Druckverschiebung der Li-Linien und die Größe und Intensitätsdissymmetrie ihres elektrischen Effektes vor den entsprechenden Linien anderer Elemente durch ihren großen Wert aus; das gleiche gilt von allen Alkalien gegenüber den meisten übrigen Elementen. Einige Linien des Quecksilbers zeigen trotz des großen Atomgewichts dieses Elementes einen beträchtlichen elektrischen Effekt und demgemäß auch eine relativ große Druckverschiebung.

Die meisten der bis jetzt untersuchten Bandenlinien unterliegen nicht in merkbarer Weise der Druckverschiebung; dementsprechend haben wir auch an einer Anzahl von Bandenlinien des Stickstoffs und Wasserstoffs keinen elektrischen Effekt feststellen können.

Es liegt auf der Hand, daß dieselben zwischenmolekularen Felder, welche Serienlinien verbreitern, auch ihre Druckverschiebung bewirken. Je größer die Zeitdauer der Einwirkung der zwischenmolekularen Felder auf die benachbarten emittierenden Atome oder je größer das durchschnittliche zwischenmolekulare Feld in einem Gas ist, desto größer muß die von ihm bewirkte Druckverschiebung sein. Es wird also die Druckverschiebung für zahlreiche Linien proportional dem Druck sein; aber es ist kein Grund einzusehen, warum es nicht auch Linien geben sollte, welche dieser Regel nicht folgen.

Von dem hier gewonnenen theoretischen Standpunkt aus ist auch zu erwarten, daß wie eine Verbreiterung von Serienlinien so auch eine Verschiebung ihres Schwerpunktes nach längeren Wellen bei konstantem Gasdruck durch den Zusatz eines Gases zu einem anderen Gas bewirkt werden kann. Zwar wenn die Verbreiterung und „Rotverschiebung“ von Serienlinien überwiegend durch Gasionen bewirkt wird, dürfte es den elektrischen Oberflächenkräften chemischer Atome und Moleküle schwer fallen, sich bemerkbar zu machen. Bei richtiger Wahl der Versuchsbedingungen werden sich vermutlich auch Fälle von Verbreiterung und Rotverschiebung von Serienlinien finden lassen, in denen die spezifische elektrische Oberflächenstruktur chemischer Atome und Moleküle zum Ausdrück bringt.

Auch ist zu erwarten, daß bei konstantem Druck in einem



Gas der Intensitätsschwerpunkt einer Serienlinie etwas mit den Bedingungen der elektrischen Strömung, welche die Lichtemission erregt, variiert. Bei verschiedener Ionendichte im elektrischen Funken und im Lichtbogen kann dieser Schwerpunkt eine andere Lage und somit eine Serienlinie eine geänderte Wellenlänge zeigen. Freilich darf man hierbei nicht aufs Geratewohl die Versuchsbedingungen wählen, und es ist natürlich wohl möglich, daß man für verschiedene, aber hierfür nicht maßgebende Versuchsbedingungen im Funken und im Lichtbogen dieselben Wellenlängen erhält, weil man eben die für eine Änderung der Wellenlänge (Rotverschiebung) maßgebenden Bedingungen nicht geändert hat.

Mit dieser und der vorausgehenden Folgerung haben wir ein Gebiet der physikalischen Literatur betreten, auf dem sich die bisherigen Beobachtungen zum Teil scheinbar schroff widersprechen. Eine Sichtung und Kritik dieser Literatur kann hier nicht vorgenommen werden. Es mag vielmehr folgender Hinweis genügen. Eine autoritative Kritik auf diesem Gebiet ohne theoretisches Verständnis und ohne Kenntnis der experimentellen Verhältnisse hat keinen sachlichen Wert; erwünscht sind vor allem neue experimentelle Untersuchungen nach klaren Gesichtspunkten unter systematischer und sachgemäßer Wahl der Versuchsbedingungen.

Aachen, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule, 16. Febr. 1914.

(Eingegangen 23. Februar 1914.)

**5. Über die Berührungselektrizität von Gasen gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten von Alfred Coehn und Hermann Mozer.<sup>1)</sup>**

(Hierzu Tafel X.)

Für die Elektrizitätserregung bei der Berührung von Nichtleitern hat sich als ausnahmslos gültig der Satz erweisen lassen: *Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante laden sich positiv bei der Berührung mit Stoffen von niedriger Dielektrizitätskonstante.*<sup>2)</sup> In der Folge konnte gezeigt werden, daß es sich hier nicht nur um eine qualitativ — für den Sinn der Ladung — zutreffende Regel, sondern um ein quantitativ gültiges Gesetz handelt. Denn aus Versuchen über die Steighöhen, bis zu welchen in Kapillarröhren Flüssigkeiten von verschiedener Dielektrizitätskonstante durch eine angelegte Potentialdifferenz der Schwere entgegengetrieben werden, konnte der Satz abgeleitet werden: Die Ladungsdichte der Grenzschichten an der Berührungsstelle von flüssigen und festen Nichtleitern ist proportional der Differenz der Dielektrizitätskonstanten der sich berührenden Stoffe.<sup>3)</sup> Das Gesetz gilt mit solcher Genauigkeit, daß umgekehrt in der Feststellung der maximalen, bei einer bestimmten Potentialdifferenz durch Elektrophorese zu erreichenden Steighöhe verschiedener Flüssigkeiten eine neue Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten gegeben ist.

Das Gesetz gilt aber nur für Nichtleiter. Mit zunehmender Leitfähigkeit der Flüssigkeiten überlagern sich den allein durch die Dielektrizitätskonstante bestimmten Phänomenen andere, auf die Eigenschaften der Ionen zurückzuführende; bei zu-

1) Vgl. die Dissertation von H. Mozer, Göttingen, Februar 1913.

2) A. Coehn, Wied. Ann. **64**, p. 217. 1898.

3) A. Coehn und U. Raydt, Göttinger Nachr. p. 263. 1909. Der im Wiederabdruck in den Ann. d. Phys. **30**, p. 777. 1909 irrtümlich veränderte Schlußsatz muß den obenstehenden Wortlaut haben.

nehmender Konzentration der Ionen kann deren Wirksamkeit bis zur Umkehrung des ursprünglichen Ladungssinnes gehen.

Die in den bisherigen Arbeiten über das Ladungsgesetz für Dielektrika herangezogenen Tatsachen betrafen in der Hauptsache die Berührungselektrizität zwischen festen und flüssigen Nichtleitern. Im folgenden soll die Untersuchung auf Gase ausgedehnt und unter dem bezeichneten Gesichtspunkt die Elektrizitätserregung betrachtet werden, welche beim Fallen von Flüssigkeiten durch Gase auftritt bzw. beim Durchperlen von Gasen durch Flüssigkeiten.

Die erste systematische Untersuchung und eine Deutung dieser Art der Elektrizitätserregung rührt von Lenard<sup>1)</sup> her. Ausgehend von der Tatsache, daß bei dem Fall von Wasserstrahlen Wasser und Luft entgegengesetzte Ladungen erhielten, nahm er eine Doppelschicht zwischen Wasser und Gas an; bei der Trennung von Wasser und Luft behalte dann das Wasser positive, das Gas negative Ladung, vorausgesetzt, daß die Trennung in kürzerer Zeit erfolgt als zur Neutralisation der beiden Elektrizitätsmengen nötig ist. Lenard untersuchte auch wässrige Lösungen verschiedener Stoffe sowie andere Flüssigkeiten und fand hierbei in verschiedenen Fällen eine Umkehr des Ladungssinnes, insbesondere bei Untersuchung einer Reihe von Kochsalzlösungen verschiedenen Gehalts.

Die umgekehrte Erscheinung, das Auftreten freier Elektrizität beim Durchperlen von Gasen durch Flüssigkeiten, untersuchten zuerst Lord Kelvin, MacLean und Galt 1894;<sup>2)</sup> auch sie fanden entgegengesetzte Aufladung von Gas und Flüssigkeit. Insbesondere zeigten sie, daß ein bloßes Überstreichen der Luft über die Flüssigkeit nicht genügt, um eine Aufladung hervorzubringen, es muß hierzu ein Durchperlen stattfinden. Ihre Untersuchung erstreckte sich auf eine größere Reihe von Flüssigkeiten, und sie fanden, daß deren chemische Natur von großem Einfluß auf die Aufladung ist; durch Zusätze zum Wasser wurde die Aufladung meist sehr bedeutend herabgesetzt, häufig sogar der Ladungssinn umgekehrt. Auch bei der chemischen Entwicklung der Gase

1) P. Lenard, Über die Elektrizität der Wasserfälle, *Ann. d. Phys.* 46. p. 584. 1892.

2) Lord Kelvin, M. Maclean und G. Galt, *Proc. Roy. Soc. London* 57. p. 335. 1895.

zeigt sich dasselbe Verhalten: Schon Lavoisier und Laplace<sup>1)</sup> hatten starke positive Aufladung von Wasserstoff bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Eisen gefunden, Hankel<sup>2)</sup> umgekehrt negative Ladung verschiedener Säuren bei Einwirkung auf Zink, und Enright<sup>3)</sup> schließlich bei diesen Versuchen entgegengesetzte Ladungen von Säure und Gas. Townsend<sup>4)</sup> beobachtete, daß auch elektrolytisch entwickelte Gase häufig Träger elektrischer Ladungen sind. Seine Erklärung, daß diese Ladung davon herrühre, daß die Ionen nicht ihre ganze Ladung an die Elektroden abgeben, wurde von Kösters<sup>5)</sup> bei Fortführung der Townsendschen Arbeit widerlegt. Er versuchte, die Erscheinungen bei der Elektrolyse mit denen beim Durchperlen in Einklang zu bringen. Qualitativ gelang ihm dies auch, indem er zum Vergleich Wasserstoff und Sauerstoff durch verschiedene Salz- und Säurelösungen durchperlen ließ; quantitativ dagegen wurde keine Übereinstimmung gefunden. Denn bei der Elektrolyse fand er ungefähr den tausendfachen Effekt für die gleiche Gasmenge gegenüber dem Durchperlen. Als Grund hierfür ist sowohl die Blasengröße als auch der beim Zerplatzen der Bläschen entstehende feine Flüssigkeitsstaub anzunehmen. An diese ersten Arbeiten schließen sich eine ganze Reihe Untersuchungen anderer Autoren, die zusammenfassend neben eigenen Untersuchungen behandelt sind von L. Bloch<sup>6)</sup> und A. Becker<sup>7)</sup> in zwei Arbeiten, die während der Ausführung der folgenden Untersuchungen erschienen sind. L. Bloch hat im wesentlichen die Größe und Wanderungsgeschwindigkeit der in den Gasen entstehenden Träger gemessen. A. Becker hat die Elektrizitätserregung beim Herabfallen von Quecksilber in verschiedenen Gasen bestimmt. *Eine Gesetzmäßigkeit, welche den Ladungssinn vorherzusagen erlaubt, hatte sich bisher nicht ergeben.* Das Hervortreten einer solchen ist nach dem am Eingange Dargelegten

1) Lavoisier und Laplace, Mém. de l'acad. des Sc. 1782.

2) W. Hankel, Wied. Ann. 22. p. 387. 1884.

3) I. Enright, Phil. Mag. (5), 29. p. 56. 1890.

4) Townsend, Proc. Cambr. Phil. Soc. 9. p. 244 u. 345. 1898; 10. p. 52. 1899; Phil. Mag. (5), 45. p. 125. 1898.

5) Kösters, Wied. Ann. 69. p. 12. 1899.

6) L. Bloch, Ann. de chim. et de phys. 22. p. 370 u. 441; 23. p. 28. 1911.

7) A. Becker, Jahrb. d. Radioaktivität 9. p. 52. 1912.

erst zu erwarten, wenn Leiter und Nichtleiter gesondert betrachtet werden.<sup>1)</sup>

In der folgenden Arbeit soll untersucht werden:

1. ob für die Berührung von Gasen mit *nichtleitenden* Flüssigkeiten das von Coehn aufgestellte Ladungsgesetz für Dielektrika zutrifft;
2. welchen Einfluß auf die entstehende Ladung der Zusatz von *elektrolytischen Leitern* ausübt.

#### Aufladung von Gasen beim Durchperlen durch wässrige Lösungen von Leitern und Nichtleitern.

Über die zahlreichen Vorversuche und die Wiederholungen früherer Versuche anderer Autoren sei auf die zitierte Dissertation verwiesen. Für die quantitativen Versuche wurde die

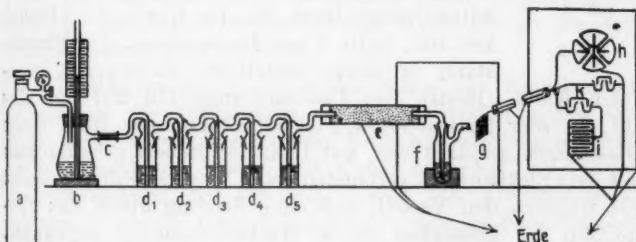


Fig. 1.

Methode des Durchdrückens von Gasen durch Flüssigkeiten gewählt. Sie bietet vor der des Falls von Flüssigkeitsstrahlen durch Gase den Vorteil, daß Komplikationen wie Aufladung beim Auffallen auf den Boden des Apparates oder Zerstäuben beim Aufprall und ähnliche Nebenerscheinungen vermieden werden; außerdem kann dabei sowohl die Ladung des Gases wie die der Flüssigkeit gemessen werden. Zur Verwendung gelangten zunächst elektrolytisch hergestellte, später in Bomben komprimierte Gase, die in geeigneter Weise gereinigt wurden.

Zur Erreichung sicher reproduzierbarer Resultate erwies sich schließlich die folgende Anordnung geeignet (Fig. 1).

1) Auch die kürzlich mitgeteilten Versuche von Christiansen (Ann. d. Phys. 40. p. 107 u. 233. 1913) über „Balloelektrizität“ sind für unseren Zweck nicht heranzuziehen, da in den meisten Fällen die Elektrizitätserregung von Flüssigkeiten bei Berührung mit Platin behandelt wird. Eine Diskussion dieser Versuche soll an anderer Stelle erfolgen.

Hinter die Bombe *a* wurde ein Quecksilbermanometer *b* geschaltet, welches mit Hilfe einer dahinter angebrachten Kapillare *c* auf einem bestimmten Überdruck gehalten werden konnte. Bei derselben Kapillare und demselben Überdruck hatte man so einen stets gleichen Gasstrom. Je nach der Natur und Reinheit des Gases in der Bombe durchstrich es dann eine Reihe von Waschflaschen *d*. Von einer dabei etwa auf-

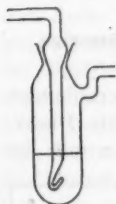


Fig. 2.

genommenen Ladung wurde es befreit (was in besonderen Versuchen festgestellt wurde) beim Durchgange durch ein mit Metallgaze gefülltes und zur Erde abgeleitetes Messingrohr *e*. Von hier gelangte es in das eigentliche Untersuchungsgefäß *f* von nebenstehender Form (Fig. 2).

Es war aus Jenaer Glas gefertigt. Die Austrittsöffnung, durch die das Gas in die Flüssigkeit trat, hatte 1 mm Durchmesser. Die Flasche stand in einem metallisch überzogenen geerdeten Klotz. Hinter dem Untersuchungsgefäß traf das Gas auf ein sehr feinmaschiges Platindrahtnetz, das über einen Glasrahmen gespannt war, mit Bernstein isoliert gehalten und mit dem Elektrometer verbunden war. Diese Anordnung bietet vor früheren den Vorteil, daß ohne Störung durch das Zerspritzen der Flüssigkeit ein so starker Gasstrom angewandt werden konnte, daß sich das Gas in dem Meßgefäß nicht staute; dadurch wurde der teilweise Ausgleich der Flüssigkeits- und Gasladung so gut wie ganz vermieden. Als elektrisches Meßinstrument diente ein Quadrantelektrometer mit Spiegelablesung von der Empfindlichkeit 1 mm gleich  $7 \cdot 10^{-4}$  Volt. An das Elektrometer konnte ein Gerdienscher Kondensator<sup>1)</sup> geschaltet werden zur Erhöhung der Kapazität, um so einen größeren Meßbereich zur Verfügung zu haben. Gemessen wurde stets der Elektrometerausschlag pro Minute bei konstantem Gasstrom. Elektrometer, Kondensator und Untersuchungs- und Waschflasche waren in geerdete Stanniolkäfige eingebaut, um sie elektrostatisch gegen äußere Einflüsse zu schützen; der Zuleitungsdraht war ähnlich von einem geerdeten Metallrohr umhüllt, und an den Enden mit Bernsteinisolationen gehalten.

1) Gerdien, Physikal. Ztschr. 5. p. 294. 1904.

In dieser Anordnung ließ sich leicht zeigen, daß *gegen reines Wasser* (das entweder von Kahlbaum bezogenes Leitfähigkeitswasser oder durch doppelte Destillation mit Hilfe eines Quarkühlers hergestellt war) *indifferente Gase, wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff* — der Forderung des Ladungsgesetzes entsprechend — *sich negativ aufladen.*

#### **Versuche mit Sauerstoff.**

Geringe Elektrolytspuren führten in allen Fällen zu bedeutender Herabsetzung der Aufladung; von bestimmter Konzentration an zur Umkehr des Ladungssinnes. Um die Frage nach dem Zusammenhange der Einwirkung verschiedener Elektrolyte mit ihrer chemischen Natur zu prüfen, war es nötig, die Reproduzierbarkeit der Werte für gleiche Versuchsbedingungen zu erweisen.

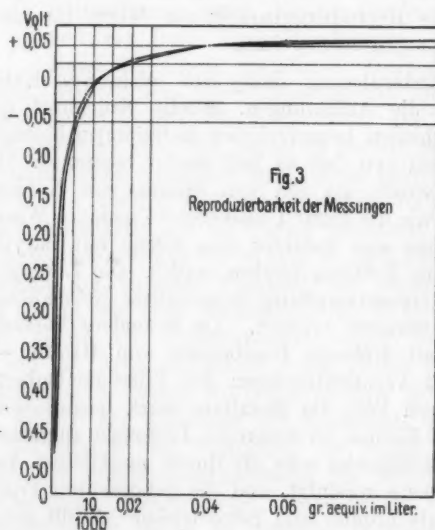
Als Standardlösung diente eine solche von Kaliumnitrat. Es wurden die Aufladungen, welche Sauerstoff gegen eine Reihe verschieden konzentrierter Kaliumnitratlösungen gaben, festgelegt und von Zeit zu Zeit wieder bestimmt. Der Sauerstoff durchstrich, um ihn von Spuren von Kohlensäure zu befreien — wie die Figur 1 andeutet — mehrere Waschflaschen mit Kalilauge und dahinter eine solche mit Barytlauge, die dauernd ohne Trübung bleiben mußte. Die Lösungen wurden durch Verdünnen sorgfältig hergestellter Normallösungen mit Leitfähigkeitswasser bereitet. Da besondere Versuche — im Einklang mit früheren Ergebnissen von Bloch — gezeigt hatten, daß Verunreinigungen der Flüssigkeitsoberfläche besonders durch Fett die Resultate stark beeinflussen können, wurden alle Kolben, in denen die Lösungen angesetzt wurden, sowie die Meßflasche sehr oft durch sorgfältiges Ausdampfen aufs peinlichste gereinigt, und die gebrauchten Pipetten stets mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gefüllt gehalten.

Mit welcher Genauigkeit die unter Beachtung der genannten Vorsichtsmaßregeln erhaltenen Werte für die Aufladung von Sauerstoff gegen Lösungen von Kaliumnitrat verschiedener Konzentration sich reproduzieren ließen, darüber geben die folgenden Versuchsreihen Aufschluß, die in zwei verschiedenen Semestern aufgenommen worden sind:



Normalität	Aufladung	
	I	II
0,001	- 0,461	- 0,474 Volt
0,002	- 0,127	- 0,185 "
0,006	- 0,041	- 0,044 "
0,008	- 0,019	- 0,021 "
0,01	0	- 0,002 "
0,02	+ 0,026	+ 0,029 "
0,04	+ 0,048	+ 0,049 "
0,06	+ 0,055	+ 0,053 "
0,1	+ 0,057	+ 0,058 "
1/1	+ 0,074	+ 0,068 "

Die Übereinstimmung tritt in der graphischen Darstellung der Messungsreihen (Fig. 3) deutlich hervor.

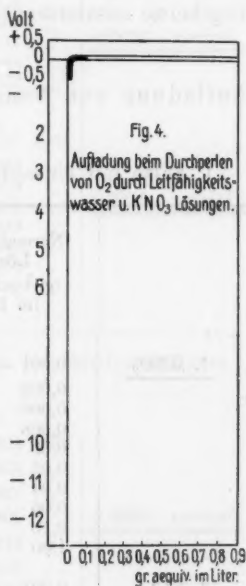


Die verdünnteste der hier angewendeten Lösungen war Zehntausendstel normal (enthielt also annähernd ein Hundertstel Gramm Kaliumnitrat im Liter); sie ergab, wie die Tabelle zeigt, eine Aufladung von ungefähr 0,5 Volt in der Minute. Um den Einfluß zu zeigen, welchen schon diese geringen Elektrolyt-

mengen ausüben, diene die Angabe, daß das reinste Wasser, welches wir mit besonderen Vorsichtsmaßregeln aus gewöhnlichem destilliertem Wasser unter Benutzung des Quarzkühlers herstellen konnten, eine Aufladung von 12,5 Volt pro Minute ergab. Ein Vergleich der Werte für reines Wasser und die untersuchten  $\text{KNO}_3$ -Lösungen ergibt sich aus der Fig. 4.

Das verstärkte Ende der Kurve entspricht der Fig. 3 (p. 1054). Man erkennt, wie stark schon durch geringsten Elektrolytzusatz der Wasserwert herabgedrückt wird, und wie verhältnismäßig wenig dann die Ladung noch verändert wird.

Von Belang für die folgenden vergleichenden Versuche ist noch die Bemerkung, daß die am Elektrometer gemessenen Werte für die Aufladung des Gases natürlich nicht unabhängig sein können von der Höhe der Meßflasche, da in einer längeren die Wiedervereinigung getrennter Ladungen begünstigt ist. Versuchsreihen mit gleichen Kaliumnitratlösungen wie in der oben angeführten Tabelle, beideren einer aber das Untersuchungsgefäß die Höhe von 16,5 cm, die andere die (für die weiteren Versuche stets verwendete) Höhe von 21,5 cm hatte, ergaben dementsprechend etwas kleinere Werte der Aufladung für das längere Gefäß (vgl. darüber die Dissertation von Mozer). Unabhängig aber von der Länge des Untersuchungsgefäßes erweist sich der Nullpunkt, d. h. die Konzentration des Elektrolyten, bei welcher die negative Aufladung des Gases Null wird und deren Überschreitung zu höheren Konzentrationen positive Aufladung des Gases bewirkt: *der Umkehrpunkt ist bei allen Flaschen derselbe*. Bei der Untersuchung der Frage nach einem Zusammenhange zwischen der chemischen Natur des gelösten Stoffes und seinem Einfluß auf die entstehende Aufladung, erschien es daher zweckmäßig, besonderes Augenmerk



auf die Lage des Umkehrpunktes zu richten, d. h. immer diejenige Elektrolytkonzentration festzulegen, durch welche die Umkehr der gegen reines Wasser negativen Ladung des durchperlenden Gases bewirkt wird. Es ist selbstverständlich, daß dabei die Konzentrationen nicht wie in den bisherigen Untersuchungen in Prozenten, sondern in Äquivalenten gelösten Stoffes anzugeben sind. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Aufladung von Sauerstoff beim Durchperlen durch Salzlösungen.

I. Salze mit einwertigem Anion und einwertigem Kation.

	Normalität der Lösung (g-Äquivalent im Liter)	Aufladung des Gases (Volt pro Minute)	Normalität der Lösung beim Nullpunkte (aus den Kurven interpoliert)
<u>1. KNO<sub>3</sub></u>	0,001 - normal	- 0,474 Volt	<u>0,0102 - normal</u>
	0,002       "	- 0,185       "	
	0,006       "	- 0,044       "	
	0,008       "	- 0,021       "	
	0,01       "	- 0,002       "	
	0,02       "	+ 0,029       "	
	0,04       "	+ 0,049       "	
	0,06       "	+ 0,053       "	
	0,10       "	+ 0,058       "	
	1,00       "	+ 0,068       "	
<u>2. KCl</u>	0,001 - normal	- 0,394 Volt	<u>0,0120 - normal</u>
	0,006       "	- 0,048       "	
	0,01       "	- 0,011       "	
	0,02       "	+ 0,026       "	
	0,06       "	+ 0,046       "	
	0,10       "	+ 0,047       "	
	1,00       "	+ 0,079       "	
<u>3. KBr</u>	0,001 - normal	- 0,344 Volt	<u>0,0140 - normal</u>
	0,006       "	- 0,048       "	
	0,01       "	- 0,017       "	
	0,02       "	+ 0,014       "	
	0,06       "	+ 0,039       "	
	0,10       "	+ 0,042       "	
	1,00       "	+ 0,080       "	

	Normalität der Lösung (g-Äquivalent im Liter)	Aufladung des Gases (Volt pro Minute)	Normalität der Lösung beim Nullpunkte (aus den Kurveninter- poliert)
<u>4. KJ</u>	0,001 – normal	– 0,316 Volt	<u>0,0075 – normal</u>
	0,006    "	– 0,014   "	
	0,01     "	+ 0,009   "	
	0,02     "	+ 0,017   "	
	0,06     "	+ 0,044   "	
	0,10     "	+ 0,052   "	
	1,00     "	+ 0,078   "	
<u>5. NaNO<sub>3</sub></u>	0,0012 – normal	– 0,527 Volt	<u>0,0230 – normal</u>
	0,0071   "	– 0,053   "	
	0,0118   "	– 0,023   "	
	0,0236   "	+ 0,002   "	
	0,0472   "	+ 0,028   "	
	0,1181   "	+ 0,041   "	
	1,1809   "	+ 0,058   "	

II. Salze mit einwertigem Anion und verschiedenwertigem Kation.

<u>6. Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></u>	0,0010 – normal	– 0,624 Volt	<u>0,0203 – normal</u>
	0,0062   "	– 0,058   "	
	0,0103   "	– 0,027   "	
	0,0206   "	+ 0,001   "	
	0,0413   "	+ 0,032   "	
	0,1032   "	+ 0,052   "	
	1,0320   "	+ 0,064   "	
<u>7. Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></u>	0,0012 – normal	– 0,562 Volt	<u>0,0225 – normal</u>
	0,0075   "	– 0,056   "	
	0,0124   "	– 0,025   "	
	0,0249   "	+ 0,005   "	
	0,0498   "	+ 0,031   "	
	0,1245   "	+ 0,046   "	
	1,2448   "	+ 0,058   "	
<u>NaNO<sub>3</sub></u>	siehe unter	Nr. 5	<u>0,0230 – normal</u>

## III. Salze mit zweiwertigem Anion und einwertigem Kation.

	Normalität der Lösung (g-Äquivalent im Liter)	Aufladung des Gases (Volt pro Minute)	Normalität der Lösung beim Nullpunkte (aus den Kurven inter- poliert)
<u>8. <math>K_2C_2O_4</math></u>	0,0006 – normal	– 0,110 Volt	<u>0,002 – normal</u>
	0,001        "	– 0,025   "	
	0,002        "	± 0       "	
	0,004        "	+ 0,022   "	
	0,01         "	+ 0,050   "	
	0,02         "	+ 0,052   "	
	0,06         "	+ 0,065   "	
	0,10         "	+ 0,049   "	
	1,00         "	+ 0,102   "	
<u>9. <math>Li_2SO_4</math></u>	0,0011 – normal	– 0,035 Volt	<u>0,0032 – normal</u>
	0,0021       "	– 0,016   "	
	0,0064       "	+ 0,035   "	
	0,0107       "	+ 0,049   "	
	0,0213       "	+ 0,052   "	
	0,1066       "	+ 0,042   "	
	1,0664       "	+ 0,074   "	
<u>10. <math>Na_2SO_4</math></u>	0,0010 – normal	– 0,059 Volt	<u>0,0020 – normal</u>
	0,0021       "	+ 0,002   "	
	0,0063       "	+ 0,061   "	
	0,0105       "	+ 0,045   "	
	0,0210       "	+ 0,061   "	
	0,0420       "	+ 0,050   "	
	0,1049       "	+ 0,043   "	
	1,0493       "	+ 0,073   "	
<u>11. <math>K_2SO_4</math></u>	0,0006 – normal	– 3,193 Volt	<u>0,001 – normal</u>
	0,001        "	± 0       "	
	0,002        "	+ 0,078   "	
	0,006        "	+ 0,082   "	
	0,008        "	+ 0,083   "	
	0,01         "	+ 0,071   "	
	0,02         "	+ 0,055   "	
	0,10         "	+ 0,067   "	
	ca. 1,14       "	+ 0,109   "	

## IV. Salze mit zweiwertigem Anion und verschiedenwertigem Kation.

$Na_2SO_4$	siehe unter	Nr. 10	<u>0,0020 – normal</u>
------------	-------------	--------	------------------------

	Normalität der Lösung (g-Äquivalent im Liter)	Aufladung des Gases (Volt pro Minute)	Normalität der Lösung beim Nullpunkte (aus den Kurven inter- poliert)
<u>12. <math>\text{MgSO}_4</math></u>	0,0010 – normal	– 0,383 Volt	
	0,0020     "	– 0,222     "	
	0,0060     "	– 0,046     "	
	0,0100     "	– 0,009     "	<u>0,0130 – normal</u>
	0,0201     "	+ 0,012     "	
	0,0401     "	+ 0,026     "	
	0,1003     "	+ 0,039     "	
	1,0032     "	+ 0,061     "	
<u>13. <math>\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3</math></u>	0,0010 – normal	– 0,428 Volt	
	0,0059     "	– 0,055     "	
	0,0098     "	– 0,022     "	
	0,0140     "	– 0,013     "	
	0,0280     "	+ 0,016     "	<u>0,0193 – normal</u>
	0,0421     "	+ 0,028     "	
	0,0981     "	+ 0,042     "	
	0,7010     "	+ 0,087     "	
<u>14. <math>\text{CuSO}_4</math></u>	0,0010 – normal	– 0,433 Volt	
	0,0038     "	– 0,058     "	
	0,0076     "	– 0,024     "	
	0,0096     "	+ 0,010     "	<u>0,0080 – normal</u>
	0,0191     "	+ 0,028     "	
	0,0573     "	+ 0,043     "	
	0,0956     "	+ 0,053     "	
	0,9557     "	+ 0,063     "	

## V. Sauer und alkalisch reagierende Salze.

<u><math>\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3</math></u>	siehe unter	Nr. 13	<u>0,0193 – normal</u>
<u><math>\text{Al}(\text{NO}_3)_3</math></u>	siehe unter	Nr. 6	<u>0,0203 – normal</u>
<u>15. <math>\text{NaCO}_3\text{CH}_3</math></u>	0,0010 – normal	– 0,738 Volt	
	0,0061     "	– 0,146     "	
	0,0101     "	– 0,072     "	
	0,0203     "	– 0,033     "	
	0,0405     "	+ 0,001     "	<u>0,0400 – normal</u>
	0,0608     "	+ 0,021     "	
	0,1014     "	+ 0,039     "	
	1,0137     "	+ 0,062     "	

## VI. Nicht dissoziiert.

Rohrzucker	ca. 0,094 – molar	– 1,664 Volt	
	„ 0,94     "	– 0,871     "	keine Umkehr
	„ 2,06     "	0     "	
Wasser	im besten Falle erhalten	– 12,533     "	

Der Inhalt der Tabellen ist wiedergegeben in den Kurven der Taf. X. Als Abszissen sind die Konzentrationen, als Ordinaten die Aufladungen eingezeichnet.

An die Untersuchung der Salze sollten in gleicher Weise Säuren und Alkalien angeschlossen werden. KOH gab die Versuchsreihe:

Normalität	Aufladung
0,001	- 0,355 Volt
0,006	- 0,032 „
0,01	- 0,002 „
0,02	+ 0,019 „
0,06	+ 0,017 „
0,1	+ 0,039 „
1/1	+ 0,175 „

Bei Säuren zeigte sich zunächst, daß die Umkehr der Ladung allgemein schon in verdünnteren Lösungen erfolgt als bei Salzen und Alkalien. Der Festlegung des Umkehrpunktes bei den Säuren stellten sich aber unvorhergesehene Schwierigkeiten entgegen. Während bei den anderen Stoffen auch in den verdünntesten Lösungen in wenigen Minuten nach Beginn des Durchperlens ein konstanter Endwert für die Aufladung pro Minute zu erreichen war (vgl. die Dissertation p. 14), zeigten Säurelösungen unterhalb 0,001-normal auch nach sehr langer Zeit noch keine sichere Konstanz der erreichten Werte. Die recht mühsame Untersuchung zur Aufklärung dieses die Messungen störenden Verhaltens (vgl. Dissertation p. 23 ff.) ergab schließlich nach Ausschluß aller anderen Möglichkeiten, daß der Bombensauerstoff irgendein organisches Alkali enthielt, welches durch die vorgelegten starken Säuren mit hindurchgerissen wurde, so daß der vor dem Durchperlen vorhandene — mit Lackmustinktur und Rosolsäure geprüfte Alkalititer nach dem Durchperlen verschwunden war. Aus Quecksilberoxyd hergestellter Sauerstoff erwies sich völlig frei von der störenden Verunreinigung. Sie kommt in den nach dem Lindeschen Verfahren hergestellten Sauerstoff vermutlich aus der atmosphärischen Luft, von der Lenard<sup>1)</sup> mitteilt, daß er sie von gewissen Verunreinigungen auf keine andere Weise reinigen konnte als durch Abkühlen in flüssiger

1) Lenard und Ramsauer, Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. p. 17. 1911.



Luft — eine Methode, die für uns bei der erforderlichen raschen Strömungsgeschwindigkeit nicht in Betracht kommen konnte. Die oben mitgeteilten Resultate für die Salzlösungen sind von der bei Säuren bemerkten Störung nicht beeinflusst. Denn auch bei den Säuren zeigt sich die Inkonzanz der Aufladungen erst in Verdünnungen unterhalb  $5 \cdot 10^{-4}$  normal, so daß erst von da ab die Messungen unsicher werden. Für Salze aber liegt der Umkehrpunkt, auf dessen genaue Festlegung das Hauptgewicht gelegt wurde, in allen Fällen bei höheren Konzentrationen als  $10^{-3}$  normal. Immerhin ließ sich auch für die verschiedenen Säuren der Umkehrpunkt gegen Sauerstoff zwischen zwei Grenzen einschließen:

Oxalsäure	zwischen 1 und $2 \cdot 10^{-4}$ norm.
Salzsäure	„ 1 „ 2 „
Schwefelsäure	„ 1 „ 2 „
Salpetersäure	„ 2 „ 4 „

Bei Alkali (KOH) findet wie oben angegeben, die Umkehr erst bei höherer Konzentration, zwischen 1 und  $2 \cdot 10^{-2}$ , statt. Bei Rohrzucker dagegen wurde gar keine Umkehr gefunden (Tabelle p. 12). Bei stark konzentrierten Lösungen von syrupartiger Beschaffenheit ging die Ladung infolge der hohen Viskosität auf Null zurück.

#### Versuche mit Wasserstoff.

Um ein Gas zu verwenden, das, in Bomben komprimiert, die beim Sauerstoff störenden Verunreinigungen nicht enthält, wurde zu Wasserstoff übergegangen. Das Gas war elektrolytisch hergestellt und zeigte, wenn man es direkt der Bombe entnahm, alkalische Reaktion. Das Alkali ließ sich aber leicht durch 5maliges Waschen mit Schwefelsäure entfernen, es handelte sich also wohl nur um mitgerissene Teilchen der an der Kathode bei der Elektrolyse entstehenden Lauge.

Bei gleichem Überdruck am Manometer war natürlich der Gasstrom bei Wasserstoff bedeutend stärker als bei Sauerstoff. Wäre für die benutzte Rohröffnung des Untersuchungsgefäßes *f* (Fig. 2) noch das Bunsensche Ausströmungsgesetz gültig, so hätte zur Erzielung gleicher Strömungsgeschwindigkeiten der Druck für  $H_2$  auf den vierten Teil des Druckes für  $O_2$  herabgesetzt werden müssen. Bei der verwendeten Rohr-

öffnung von 1 mm Durchmesser konnten annähernd gleiche Strömungsgeschwindigkeiten erhalten werden durch Änderung des Druckes im Verhältnis von 1:3.

Sodann mußte, da die Ausschläge bei Wasserstoff viel geringer waren als bei Sauerstoff, die Empfindlichkeit des Elektrometers verdreifacht werden, von  $3 \cdot 10^{-3}$  auf  $1 \cdot 10^{-3}$  Volt/mm.

In dieser Anordnung wurden die Messungen ausgeführt, deren Resultate in der folgenden Tabelle angegeben sind. Außer den Salzen, Alkalien und Säuren wurden hier noch verschiedene fast indifferente Stoffe untersucht, nämlich Borsäure, Harnstoff, Cyanquecksilber und Rohrzucker, als Beispiele für eine schwache Säure, eine schwache Base, einen nicht dissoziierten anorganischen und organischen Stoff.

### Aufladung von Wasserstoff beim Durchperlen.

#### A. Durch Salzlösungen.

	Normalität der Lösung (g.-Äquivalent im Liter)	Aufladung des Gases (Volt pro Minute)	Normalität der Lösung beim Nullpunkte (aus den Kurven interpoliert)
<u>1. KNO<sub>3</sub></u>	0,001 - normal	- 0,096 Volt	
	0,005 "	- 0,026 "	
	0,01 "	- 0,017 "	<u>0,050 - normal</u>
	0,05 "	$\pm 0,000$ "	
	0,10 "	+ 0,004 "	
	1,00 "	+ 0,016 "	
<u>2. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>	0,001 - normal	- 0,064 Volt	
	0,005 "	- 0,011 "	
	0,010 "	- 0,004 "	
	0,020 "	+ 0,005 "	
	0,033 "	+ 0,005 "	<u>0,013 - normal</u>
	0,05 "	+ 0,004 "	
	0,10 "	+ 0,005 "	
	0,5 "	+ 0,008 "	
<u>3. KCl</u>	0,001 - normal	- 0,071 Volt	
	0,005 "	- 0,017 "	
	0,01 "	- 0,008 "	
	0,05 "	$\pm 0,000$ "	<u>0,050 - normal</u>
	0,10 "	+ 0,004 "	
	1,00 "	+ 0,016 "	

	Normalität der Lösung (g-Äquivalent im Liter)	Aufladung des Gases (Volt pro Minute)	Normalität der Lösung beim Nullpunkte (aus den Kurven interpoliert)
<u>4. KBr</u>	0,001 – normal	– 0,064 Volt	<u>0,050 – normal</u>
	0,005 „	– 0,016 „	
	0,01 „	– 0,005 „	
	0,05 „	± 0,000 „	
	0,10 „	+ 0,002 „	
	1,00 „	+ 0,013 „	
<u>5. KJ</u>	0,001 – normal	– 0,078 Volt	<u>0,050 – normal</u>
	0,005 „	– 0,023 „	
	0,01 „	– 0,013 „	
	0,05 „	± 0,000 „	
	0,10 „	+ 0,003 „	
	1,00 „	+ 0,016 „	

B. Durch Alkali-Lösungen.

<u>1. KOH</u>	0,001 – normal	– 0,061 Volt	<u>0,065 – normal</u>
	0,005 „	– 0,014 „	
	0,01 „	– 0,009 „	
	0,05 „	schwach negat.	
	0,10 „	+ 0,001 Volt	
	1,00 „	+ 0,010 „	
<u>2. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></u>	0,001 – normal	– 0,094 Volt	<u>0,05 – normal</u>
	0,005 „	– 0,023 „	
	0,01 „	– 0,009 „	
	0,05 „	± 0,000 „	
	0,10 „	+ 0,003 „	
	1,00 „	+ 0,017 „	
<u>3. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></u>	0,001 – normal	– 0,099 Volt	<u>0,05 – normal</u>
	0,005 „	– 0,032 „	
	0,01 „	– 0,010 „	
	0,05 „	± 0,00 „	
	0,10 „	+ 0,002 „	
	1,00 „	+ 0,016 „	

C. Durch Säurelösungen.

<u>1. HCl</u>	0,0001 – normal	– 0,113 Volt	<u>0,0009 – normal</u>
	0,0005 „	– 0,029 „	
	0,001 „	+ 0,003 „	
	0,005 „	+ 0,016 „	
	0,01 „	+ 0,014 „	
	0,05 „	+ 0,015 „	
	0,10 „	+ 0,016 „	
	1,00 „	+ 0,027 „	

	Normalität der Lösung (g-Äquivalent im Liter)	Aufladung des Gases (Volt pro Minute)	Normalität der Lösung beim Nullpunkte (aus den Kurven interpoliert)
<u>2. HNO<sub>3</sub></u>	0,0001 – normal	– 0,153 Volt	<u>0,0011 – normal</u>
	0,0005    "    "	– 0,014    "    "	
	0,001     "    "	– 0,003    "    "	
	0,005     "    "	+ 0,019    "    "	
	0,01      "    "	+ 0,016    "    "	
	0,05      "    "	+ 0,014    "    "	
	0,10      "    "	+ 0,017    "    "	
	1,00      "    "	+ 0,020    "    "	
<u>3. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>	0,0001 – normal	– 0,094 Volt	<u>0,0008 – normal</u>
	0,0005    "    "	– 0,008    "    "	
	0,001     "    "	+ 0,001    "    "	
	0,005     "    "	+ 0,024    "    "	
	0,01      "    "	+ 0,021    "    "	
	0,05      "    "	+ 0,018    "    "	
	0,10      "    "	+ 0,018    "    "	
	1,00      "    "	+ 0,015    "    "	

Aufladung von Wasserstoff beim Durchperlen durch  
nicht- oder wenig dissoziierte Lösungen.

	Konzentration der Lösung	Aufladung des Gases	Bemerkungen
<u>Reinstes Wasser</u>		– 1,826 Volt	
<u>B(OH)<sub>3</sub> als schwache Säure</u>	1,00 – normal nahe Sättigung	– 0,974    "    "	Keine Umkehr des Vorzeichens
<u>CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> als schwache Base</u>	ca. 1,1 – molar	– 0,043    "    "	Keine Umkehr des Vorzeichens
	„ 5,5     "    "	– 0,005    "    "	
	„ 7       "    "	– 0,003    "    "	
	„ 11 gesättigt   "    "	zuerst schwach negativ, dann Null wegen Auskristallisierens	
<u>Hg(CN)<sub>2</sub> als anorganischer, nicht dissoziierter Körper</u>	0,72 – normal	– 1,553 Volt	Keine Umkehr des Vorzeichens
	1,08 – normal gesättigt	stark negativ, nicht exakt zu messen wegen Auskristallisierens	

	Konzentration der Lösung	Aufladung des Gases	Bemerkungen
Rohrzucker als organischer nicht disso- ziierter Körper	0,10 – molar	– 1,635 Volt	Keine Umkehr des Vorzeichens
	1,00     „	– 0,335     „	
	2,5         „ fast gesättigt	bei gewöhnlichem Druck Null we- gen Viscosität, bei Erhöhung des Druckes schwach negativ	

In derselben Weise wie die Ergebnisse bei Sauerstoff wurden die Resultate für die Salze, Säuren und Alkalien graphisch aufgetragen in der Anlage II. Ferner sind noch in etwas größeren Abständen der Konzentrationen als in vorstehenden Tabellen die Nitrate der Alkalimetalle gemessen worden. Die Zahlen der folgenden Tabelle bedeuten wie oben die Aufladungen des Wasserstoffs beim Durchperlen durch die Lösungen.

Der Gehalt der  $\text{LiNO}_3$ -Lösung war laut Analyse statt 1/1-norm. nur 0,84-norm. und in demselben Verhältnis sind auch die verdünnteren Lösungen von geringerer Konzentration.

Normalität	$\text{NaNO}_3$	$\text{KNO}_3$	$\text{RbNO}_3$	$\text{LiNO}_3$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
1/1	+ 0,001	+ 0,013	—	+ 0,008	+ 0,006
0,1	+ 0	+ 0,003	+ 0	– 0,001	+ 0,002
0,05	– 0,003	+ 0	– 0,003	– 0,005	+ 0
0,01	– 0,012	– 0,011	– 0,006	– 0,016	– 0,006
0,001	– 0,066	– 0,080	– 0,054	– 0,062	– 0,054

Die graphische Darstellung findet sich in Taf. X.

Bei der Betrachtung des gesamten Zahlenmaterials fällt sofort die Tatsache auf, daß die Säuren schon in viel geringerer Konzentration den Ladungssinn umkehren als die anderen Stoffe. Für das Durchperlen von Sauerstoff war die Lage der Umkehrpunkte: Säuren bei ca.  $10^{-4}$  normal, Salze erst bei  $10^{-3}$  normal; bei Wasserstoff: Säuren bei ca.  $10^{-3}$ , Salze erst oberhalb  $10^{-2}$ . Die Umkehrpunkte der Basen liegen oberhalb derjenigen der Salze, aber in viel geringerem Abstände davon als die der Säuren. Innerhalb der einzelnen Gruppen

lassen sich Zusammenhänge zwischen der Fähigkeit der Stoffe, die Ladungen umzukehren und irgendwelchen chemischen oder physikalischen Eigenschaften nicht mit Sicherheit angeben. Die Andeutung der letzten Tabelle, als ob hier die Wanderungsgeschwindigkeit maßgebend sei, wird erst noch an weiterem Versuchsmaterial zu prüfen sein. Unverkennbar ist die Analogie, welche der Einfluß der Elektrolytzusätze auf die Ladung Gas-Flüssigkeit zeigt mit demjenigen, welchen Elektrolytzusätze auf die Steighöhen von Flüssigkeiten in Kapillaren aufweisen.<sup>1)</sup> Wie bei den Aufladungen geringe Säurespuren zehnmal größeren Einfluß haben als Alkalizusätze, so fallen die Steighöhen bei Zusatz von Salzsäure sehr stark, bei Zusatz von Alkali dagegen nicht. Ein analoges Resultat erhielt auch Perrin,<sup>2)</sup> welcher fand, daß bei einem Zusatz von Alkali sich eine zuerst negativ geladene Wand stärker auflädt, bei Säurezusatz dagegen die Aufladung geringer wird und sich sogar umkehrt. Entsprechend erweisen sich Suspensionen und Kolloide bei ihrer Ausfällung viel empfindlicher gegen den Zusatz von Säuren als gegen den von Salzen oder Alkalien.

Ein Vergleich der Werte für die beiden Gase Sauerstoff und Wasserstoff zeigt, daß zwar die Aufladungen durch Sauerstoff größer sind als die durch Wasserstoff, daß aber die Sonderstellung der Säuren bestehen bleibt: Bei beiden Gasen bewirken Säuren schon in geringerer Konzentration Umkehr des Ladungssinnes als Salze und Alkalien. Alle Elektrolyte aber wirken in demselben Sinne: mit zunehmender Konzentration positivere Ladung des Gases erzeugend. Darin ist ein sicherer Beweis dafür zu sehen, daß die Potentialdifferenz, welche hier wirksam ist, nichts zu tun hat mit der Lösungstension der Gase, ihrer Fähigkeit, elektrolytische Ionen zu bilden. Denn dann hätten Alkalilösungen mit zunehmender Konzentration beide Gase nicht — wie Säuren — ansteigend positiv, sondern ansteigend negativ aufladen müssen. In der Tat aber tritt in allen Fällen mit steigender Elektrolytkonzentration zunehmende positive Aufladung ein. Um auch ein chemisch indifferentes Gas zu prüfen, wurde eine Versuchsreihe mit Stickstoff durchgeführt, der, um Sauerstoff und Kohlensäure zu

1) A. Coehn und U. Raydt, l. c. p. 793.

2) J. Perrin, Journ. de Chim. Phys. II. 1904 Nr. 10.

entfernen, zweimal in alkalischer Pyrogalllösung gewaschen, dann durch ein Verbrennungsrohr mit glühenden blanken Kupferspänen geleitet, wieder durch alkalische Pyrogalllösung, zur Prüfung auf Kohlensäure noch durch Barytlauge, schließlich durch konzentrierte Schwefelsäure und dann durch das Entladerohr gesandt war. Es ergaben sich Werte (vgl. die Dissertation p. 15), die eine etwas größere Neigung zu positiver Aufladung wie beim Sauerstoff, sonst aber den gleichen Verlauf zeigen.

Die gesamten Versuche dieses Abschnittes führen zu dem Resultate: Alle Gase laden sich gegen Wasser negativ, wie es dem Ladungsgesetz für Dielektrika entspricht. Zusatz von Nichtleitern oder sehr schwach dissoziierten Stoffen wie Zucker, Harnstoff, Borsäure, Cyanquecksilber verändert den Ladungssinn nicht; Elektrolyte aber kehren, von einer bestimmten Konzentration ab, den Ladungssinn um.

#### **Verhalten reiner, nichtwässriger Dielektrika.**

Um die Aufladung von Gasen beim Durchperlen durch reine nichtwässrige Dielektrika zu untersuchen, wurde — da es sich zum Teil um flüchtige Stoffe handelte — nicht die Ladung des Gases, sondern die der Flüssigkeit gemessen, indem das durch Bernstein isolierte Meßgefäß durch einen eingeschmolzenen Platindraht mit dem Elektrometer verbunden wurde. Dabei mußte einerseits Gasstauung innerhalb des Gefäßes, andererseits ein Spritzen der Flüssigkeit gegen die Gefäßwände vermieden werden. Es wurde deshalb nicht wie früher eine enghalsige Meßflasche, sondern ein weites offenes Gefäß benutzt, und um Spritzer gegen die Wand zu verhüten, wurde die Gasaustrittsöffnung sehr eng gemacht. Ihr Durchmesser betrug  $\frac{1}{11}$  mm. Sie war durch Zusammenfallenlassen eines Glasrohres und Abschleifen desselben erhalten, das Rohr war leicht gebogen, um die Bläschen besser aufsteigen zu lassen, und war gegen die Apparatur mit einem Bernsteinrohr isoliert.

Die Untersuchung zeigte deutliche Analogien zu den von Coehn und Raydt bei ihrer Untersuchung der Steighöhen in Kapillaren mitgeteilten Beobachtungen. Sie hatten gefunden, daß manche Flüssigkeiten, insbesondere Nitrokörper und Alkohole erst nach sorgfältiger Reinigung den vom Ladungs-



gesetz geforderten Wert gaben, der dann bei Wiederholung des Reinigungsverfahrens sich nicht mehr änderte. Die ungereinigten oder zu längeren Versuchsreihen benutzten Flüssigkeiten hatten zuweilen stark abweichende Werte, in einzelnen Fällen sogar den umgekehrten Ladungssinn ergeben. Dasselbe fand sich hier. Besonders ausgeprägt war die Analogie beim o-Nitrotoluol. Die von Kahlbaum bezogene Flüssigkeit war ziemlich stark gelb gefärbt und zeigte beim Durchperlen eine starke negative Ladung des Gefäßes, nach einmaligem Destillieren war sie schwach positiv, nach zweimaligem hatte sie stärkere positive Aufladung, die bei Fortsetzung der Destillation sich nicht mehr änderte. Bei längerem Gebrauch nahm die Ladung wieder ab und kehrte sich sogar wieder um.

Wurden gereinigte bzw. frisch destillierte Flüssigkeiten verwandt, so nahmen sie beim Durchperlen von Gasen — es wurde hier schließlich nur noch Wasserstoff benutzt — positive Ladung an, entsprachen also qualitativ ausnahmslos dem Ladungsgesetz. Einige Versuchsreihen wurden ausgeführt, um zu prüfen, ob mit der hier benutzten Anordnung auch quantitative Übereinstimmung sich erweisen läßt, das heißt ob auch die Höhe der Aufladung sich abhängig zeigt von der Größe der Dielektrizitätskonstanten. Es wurde wieder der Elektrometerausschlag beim Durchperlen von Wasserstoff in Millimeter pro Minute bestimmt.

	Dielektrizitäts- konstante	mm Ausschlag
Wasser	81	+ 195
Nitrobenzol	37	+ 151
Aceton	26,5	+ 18
Benzaldehyd	14	+ 52
Anilin	8	+ 12
Chloroform	5	} Nach 1 Min. nicht sicher meßbar, bei längerem Durch- leiten deutlich positiv.
Äther	4,4	
Benzol	2,3	

Qualitativ zeigt sich also das von dem Ladungsgesetz geforderte Verhalten: die dielektrischen Flüssigkeiten laden sich, da sie eine höhere Dielektrizitätskonstante als das Gas haben, gegen dieses positiv. Vergleicht man die Größe der Ausschläge mit der Dielektrizitätskonstante, so findet man

ein fast gleichmäßiges Abfallen der beiden Reihen. Nur Aceton verhält sich abweichend. Der Ausschlag stieg auch nach sorgfältigem Destillieren nicht. Vermutlich hängt dieses Verhalten mit der Flüchtigkeit des Acetons zusammen. De Broglie<sup>1)</sup> hat ebenfalls die Aufladung einer Reihe von Flüssigkeiten beim Durchperlen von Gas untersucht. Er teilt die untersuchten Flüssigkeiten in zwei Gruppen ein, „aktive“ und „inaktive“, d. h. solche, bei denen er Aufladung findet oder nicht. Zur ersten Gruppe gehören (ohne Auslassung zitiert): Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Aldehyd, reine Schwefelsäure, Anilin; zur zweiten (ebenso): Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Pentan, Hexan, Terpentinöl, Chloroform. De Broglie urteilt: „Jusqu'à présent rien de bien net ne permet de prévoir dans quelle catégorie se rangera un corps donné.“ Man übersieht sofort, daß die erste Gruppe Stoffe von höherer, die zweite von kleinerer Dielektrizitätskonstante enthält. Die Grenze ist etwa 5. Der gegen Verunreinigungen sehr empfindliche Äther (4,4) gehört nach unseren Messungen zu der zweiten Gruppe. Eine scharfe Trennung zwischen „aktiv“ und „inaktiv“ besteht aber nach unseren obenstehenden Ausführungen nicht. Die Aufladung der Stoffe der zweiten Gruppe ist lediglich — entsprechend dem Werte ihrer Dielektrizitätskonstante — sehr viel kleiner. Vom Terpentinöl ist zu bemerken, daß wir die von Broglie abweichende Beobachtung Lenards, es lade sich umgekehrt wie Wasser, für rohes Öl zutreffend fanden, daß aber durch Destillation frisch gereinigtes sich den nach Broglie „inaktiven“ Körpern anreihet, wie es seiner Dielektrizitätskonstante (2,3) entspricht. Auch die Beobachtung Lenards, der Äthylalkohol einmal positiv, einmal negativ fand, konnten wir bei Alkohol aus verschiedenen Flaschen bestätigen, was ebenfalls mit den Erfahrungen von Coehn und Raydt übereinstimmt, die bei ihren Untersuchungen feststellten, daß wie die Nitrokörper, so auch die Alkohole nur frisch nach sorgfältiger Reinigung die ihrer Dielektrizitätskonstante entsprechenden Werte gaben.

Es sei hier noch eine auffallende Tatsache erwähnt. Bloch hatte eine Erhöhung des Wasserwertes bei Zusatz von Phenol beobachtet. Dies wurde nachgeprüft und zu Wasser 5 Tropfen 5prozent. Phenollösung hinzugesetzt. Es zeigte sich eine Erhöhung

1) De Broglie, Ann. de chim. et de phys. 16. p. 50. 1909.

des Wasserwertes um das doppelte bis dreifache. Dasselbe fand sich bei Zusatz *geringer Spuren* Alkohol und Äther und für Aceton selbst bei Zusatz *größerer Mengen*. Die Erhöhung wurde sowohl bei ungewaschenem wie gewaschenem Gas bestimmt. Immer aber waren es, außer Aceton, nur Spuren Substanz, die die größte Erhöhung ergaben: es wurden meist 5 Tropfen zu 60 ccm Wasser hinzugefügt, dann nach und nach mehr. Bei weiterem Zusatz wurde der Ausschlag allmählich wieder kleiner. Diese Eigenschaften zeigten aber nur die genannten flüchtigen Substanzen. Als andere nicht dissoziierte Körper, die aber nicht flüchtig waren, verwendet wurden, nämlich Rohrzucker und Harnstoff, wurde keine Andeutung einer Erhöhung beobachtet. Die bisher nicht zu erklärende Erscheinung soll noch näher untersucht werden.

#### Verhalten von in Flüssigkeiten suspendierten Gasblasen.

Nach der unseren Versuchen zugrunde gelegten Annahme besteht die Potentialdifferenz zwischen Gas und Flüssigkeit unabhängig von der Bewegung der Gasblasen. Der Ladungssinn der in einer Flüssigkeit schwebenden Gasblasen muß sich also auch in derselben Weise zu erkennen geben wie der Ladungssinn von darin suspendierten festen oder kolloidalen Teilchen bei Anlegen einer Potentialdifferenz.

Bereits Quincke<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß Gasblasen in einem engen mit Wasser gefüllten Rohr zur Anode wandern, also negative Ladung tragen. Die Versuche ließen sich leicht mit Hilfe einer Spannung von 440 Volt wiederholen. Man könnte hier einwenden, daß durch die Potentialdifferenz lediglich die Flüssigkeit in dem kapillaren Raume zwischen Gasblase und Wand bewegt werde, die Wanderungsrichtung also durch die Ladung der Flüssigkeit gegen Glas bestimmt sei und daß die Gasblase selbst nur durch die in der Mitte des Rohres zurückströmende Flüssigkeit mitgeführt werde. Dann müßte ein *kleines* Bläschen, das ein weiteres Rohr nicht ausfüllt, sondern nur an dessen oberer Wand hängt, von der Wandschicht der Flüssigkeit zur Kathode geführt werden. Verwendet man aber eine ausreichende Potentialdifferenz, indem man die Elektroden in den Rohrenden mit der Sekundärspule eines

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 113. p. 568. 1861.

größeren Induktoriums unter Einschaltung einer Funkenstrecke verbindet, so zeigt das Bläschen durch seine Wanderungsrichtung deutlich seine negative Ladung an. Immerhin ist die Erscheinung kompliziert durch das Zusammenwirken zweier Einzelbewegungen, der der Flüssigkeit zur Kathode und der Gasblasen zur Anode.

Wir haben daher versucht, Bläschen, die in einer Flüssigkeit aufsteigen, in ihrer senkrechten Bahn durch ein elektrisches Feld abzulenken. Der Versuch gelang völlig eindeutig, wenn man die Bläschen zwischen zwei gleich großen Platinblechen, die 2—3 mm voneinander entfernt waren und an welche die Lichtleitung von 440 Volt angelegt war, aufsteigen ließ. Der Gasstrom mußte, um Wirbel zu vermeiden, ziemlich langsam sein, die Bläschen mußten einzeln ausgebildet sein, aber einander doch so schnell folgen, daß sich im Auge eben ein Bahnbild ausprägte. Dann zeigte sich bei angelegter Spannung ein deutlicher Knick in der Bahn, der sich mit Kommutieren bald nach einer, bald nach der anderen Seite neigte. Mit dem gut projizierbaren Versuch ist die negative Ladung der Gasbläschen bei Berührung mit reinem Wasser bequem demonstrierbar.

An Hand der gewonnenen Ergebnisse lassen sich verschiedene auffallende und bisher nicht erklärte Erscheinungen bei der elektrolytischen Gasentwicklung in einfacher Weise deuten. Es ist — soweit unsere Kenntnis reicht — bisher nicht darauf hingewiesen worden, daß die Gasblasen ein ganz anderes Aussehen zeigen, wenn sie aus Säure, als wenn sie aus Alkali sich entwickeln. Der Unterschied ist besonders ausgeprägt bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. In Alkalilösungen steigt der Wasserstoff in feinen Bläschen in die Höhe, in Säuren dagegen haftet er fest an der Kathode und steigt erst auf, nachdem sich größere Blasen gebildet haben. Die Erscheinung ist unabhängig vom Material der Kathode. Die Deutung ist, daß in Alkalilösungen sich durch Wanderung an der Kathode eine konzentriertere Lösung herstellt, in welcher das Gas keine oder nur sehr schwache Ladung hat und ungehindert aufsteigt. In Säurelösung dagegen verdünnt sich der Elektrolyt durch Wanderung unmittelbar an der Kathode und der in schwacher Säurelösung positiv geladene Wasserstoff wird bis zur Ausbildung größerer Blasen an der negativen Elektrode festgehalten.

Steigert man aber bei der Elektrolyse z. B. verdünnter Schwefelsäure die Stromdichte sehr stark, indem man eine in Glas eingeschmolzene Platinspitze (am besten durch Abschleifen des Glases von der Spitze eines zuerst mit Glas überschmolzenen Drahtes erhalten) als Kathode verwendet und etwa 220 Volt anlegt, so entsteht unmittelbar an der Spitze sofort reines Wasser. In diesem ist der sich entwickelnde Wasserstoff negativ geladen und er wird von der Kathode im starken Strahl senkrecht zur Kathodenfläche abgestoßen. Verfährt man in gleicher Weise mit Kalilauge, so tritt Anreicherung des Elektrolyten an der Kathode und eine — wenn auch schwächere — Verdünnung an der Anode auf. In der schwachen Kalilauge ist der sich entwickelnde Sauerstoff aber positiv geladen. Die Abstoßung erfolgt also in Kalilauge an der Anode.<sup>1)</sup>

#### Über die Natur der entstehenden Träger.

Bisher ist immer nur von der Aufladung der Flüssigkeit und der entsprechenden des Gases die Rede gewesen, ohne daß die Frage aufgeworfen wurde, ob lediglich Elektrisierung oder Ionisierung des Gases vorhanden ist, d. h. ob am Umkehrpunkt überhaupt keine geladenen Träger oder positive und negative in gleicher Anzahl vorhanden sind. Nach früheren Untersuchungen in dieser Richtung, die Becker in seiner erwähnten Arbeit zusammenfassend behandelt, hat man bisher im durchgeperlten Gas zwei Trägerarten nebeneinander gefunden, negative, die eine größere, und positive, die eine kleinere Geschwindigkeit besitzen. Beim Nullpunkte bestehen beide Arten in gleicher Anzahl nebeneinander, so daß das Gas nach außen ungeladen erscheint. Dieser Befund wurde an Kaliumnitratlösungen nachgeprüft. Zu dem Zwecke wurde das Gas nach Passieren der Meßflasche direkt in einen Kondensator geleitet,

1) Nach Abschluß dieser Versuchsreihe erschien eine Mitteilung von E. Grimsehl (Phys. Zeitschr. 13. p. 1198. 1912), in welcher die kathodische Abstoßung der Gasblasen in Schwefelsäure ebenfalls beschrieben und als eine Art Kathodenstrahl-Phänomen aufgefaßt wird. Diese Erklärung und die daran angeknüpften Versuche über magnetische Ablenkung werden in einer folgenden Notiz (Phys. Zeitschr. 14. p. 81. 1913) als irrtümlich zurückgenommen und die magnetischen Erscheinungen auf ihre wahre Ursache — die diamagnetischen Eigenschaften der Flüssigkeit — zurückgeführt. Eine Erklärung der „Spritzelektrode“ wurde nicht gegeben.

an dessen Mantel einmal positive, einmal negative Spannung gelegt wurde, um auf diese Weise die negativen Träger von den positiven zu trennen. Der Gasstrom mußte bei diesen Messungen durch Einschalten einer engeren Kapillare soweit verringert werden, daß keine Wirbel im Kondensator entstanden. In Vorversuchen wurde durch Variieren der Spannung festgestellt, daß der Sättigungsstrom (ca. 20 Volt) erreicht war. Der Kondensator war ähnlich den von Aselmann<sup>1)</sup> benutzten konstruiert (Fig. 5).

In den äußeren Mantel *a* sind T-förmige Glasröhren *b* eingekittet, deren eine mit der Meßflasche direkt durch einen Korken verbunden ist. Ihre seitlichen Ansätze tragen die Bernsteinisolationen *c*, welche die Innenelektrode *i* halten. Geerdete Stanniolringe *d* schützen gegen ein Überfließen von Elektrizität vom Mantel aus, an den immer die Spannung angelegt wurde. Die Innenelektrode war mit dem Elektrometer verbunden.

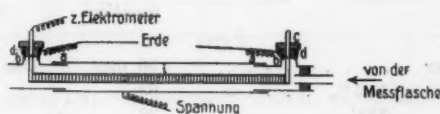


Fig. 5.

Bei den Kaliumnitratlösungen fanden sich so, wenn beim Durchperlen von Wasserstoff der Elektrometerrauschlag pro Minute in Millimetern gemessen wurde, folgende Werte:

		negativ	positiv	Überschuß
0,1	- norm.	12	14	+ 2 mm
0,01	„	22	13	- 9 „
0,005	„	25	12	- 13 „
0,001	„	50	5	- 45 „

In Übereinstimmung damit läßt sich allgemein zeigen, daß in allen Lösungen von Elektrolyten beide Trägerarten auftreten. Der für den Zusammenhang zwischen chemischer Natur und Aufladung als charakteristisch erkannte Nullpunkt

1) E. Aselmann, Ann. d. Phys. 19. p. 960. 1906.

der Aufladung entspricht also einer gleichen Anzahl von Trägern beider Arten.

Für reines Wasser hatte bereits A. Becker gefunden, daß es beim Herabfallen durch Luft nur negative Träger erzeugte. Dementsprechend wurde hier gefunden, daß Wasserstoff, der durch reinstes mit Quarzkühler doppelt destilliertes Wasser gepert war, wenn er in derselben Anordnung wie oben bei den Kaliumnitratlösungen untersucht wurde, keine positiven Träger aufwies, sondern nur negative.

Zur Beantwortung der weiteren Frage, wie sich der Wasserstoff gegenüber Lösungen verhält, die nach unseren Ergebnissen keine Umkehr des Ladungssinnes zeigen, wurden dem reinen Wasser die früheren Typen von nicht oder nur schwach dissoziierten Stoffen zugesetzt, und auf diese Weise folgende Ergebnisse erhalten:

Ausschläge des Elektrometers pro Minute.

	negativ	positiv
Reines Wasser . . . . .	66 mm	kein Ausschlag
Rohrzuckerlösung 17,5% . . . . .	63 „	„ „
„ 35% . . . . .	36 „	„ „
Harnstoff normal = 6% . . . . .	64 „	„ „
Cyanquecksilber 8% <sub>q</sub> = $\frac{3}{4}$ norm. . . . .	70 „	„ „
Borsäure 3% . . . . .	57 „	„ „

Bei allen diesen Nichtleitern waren also positive Träger nicht nachzuweisen, selbst bei größtmöglicher Konzentration.

Die negativen Träger sind (innerhalb der Fehlergrenzen) in derselben Menge vorhanden, wie beim reinen Wasser, nur die 85prozent. Zuckerlösung verringerte infolge ihrer großen Viskosität die Aufladung.

Es erscheint also als eine Besonderheit der Nichtelektrolyte, ausschließlich negative Ladungen im durchperlenden Gase zu erzeugen, während allgemein Elektrolyte daneben positive Träger bis zum Überwiegen dieses Ladungssinnes hervorbringen. Um zu prüfen, ob diese Besonderheit nicht nur für wässrige Lösungen von Nichtelektrolyten, sondern auch für reine Stoffe gilt, wurde eine Anzahl reiner nicht-



wässriger Dielektrika untersucht. Hierbei mußte ein anderer Kondensator angewandt werden, da bei dem bisher gebrauchten die Bernsteinisolationen den sie angreifenden Dämpfen ausgesetzt waren (Fig. 6). Die Konstruktion war folgende:

Die Isolationen *a* waren außen auf dem Mantel *c*, an den die Spannung gelegt wurde, gesetzt, zwischen ihnen und dem Mantel, gegen letzteren mit einer genügenden Siegelackschicht isoliert, war eine geerdete Metallplatte *b* angebracht, um ein Überfließen der Elektrizität zu vermeiden. Die Innenelektrode *i*, ein weiteres verlötetes Messingrohr, war durch den rechtwinklig gebogenen Messingstab *d* auf der Isolation gehalten. Die Innenelektrode lag am Elektrometer, der Wasserstoff ging wieder direkt aus der Meßflasche in den Kondensator.

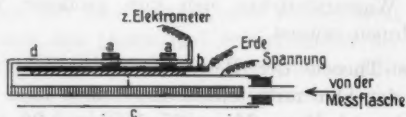


Fig. 6.

Ließ man nun Wasserstoff durch verschiedene flüssige Dielektrika durchperlen, und untersuchte ihn durch Wechseln der an dem Kondensator angelegten Spannung auf seinen Gehalt an Elektrizitätsträgern, so zeigte sich, daß *negative* Träger stets im Gase in verschiedenen Mengen vorhanden waren. Es ist wahrscheinlich, daß ihre Anzahl proportional der Dielektrizitätskonstanten der Stoffe ist. Die quantitative Messung der Anzahl bot in der beschriebenen Anordnung Schwierigkeiten, da hier der regelmäßige Gang des Elektrometersausschlages durch Störungen beeinträchtigt wurde, deren volle Aufklärung nicht gelang. Bei diesen Messungen wird eine weitere Untersuchung einzusetzen haben. Für den vorliegenden Zweck genügte die genannte qualitative Feststellung neben der weiteren, daß bei Anlegen positiver Spannung an den Kondensator kein Elektrometersauschlag festzustellen war: Positive Träger werden also im Gase nach dem Durchperlen nicht gefunden; wie bei Wasser so bei Anilin, Benzaldehyd, Nitrobenzol, Aceton. Auch hier ist wieder zu bemerken, daß Nitrobenzol nur frisch destilliert sichere Resultate gibt.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß bei den untersuchten Nichtleitern, ebenso wie bei den wässerigen Niehtelektrolyten, *keine positiven Träger* beim Durchperlen auftreten.

Diese Träger zeigen sich erst, sobald die Lösung Elektrolyte enthält. Eine ausreichende Erklärung dafür läßt sich zurzeit noch nicht geben, doch sei auf eine bemerkenswerte Analogie hingewiesen. Es ist bekannt, daß manche Suspensionen und Kolloide durch Adsorption von Ionen ihre Ladung verlieren, ja sogar umkehren können. Die Annahme erscheint geboten, daß ein ähnlicher Vorgang sich bei der Aufladung von Gasen in Berührung mit dissoziierten Flüssigkeiten abspielt. Diese Analogie ist um so wahrscheinlicher, als in beiden Fällen, der Umladung von Gasen wie der Umladung von Kolloiden das Wasserstoff-Ion sich von größerer Wirksamkeit als andere Ionen erweist.

Für die Theorie der Berührungselektrizität ist aus der Gesamtheit der hier mitgeteilten Ergebnisse eine Bestätigung des früher (Ann. d. Phys. **64**. p. 217. 1898 und **30**. p. 777. 1909) gezogenen Schlusses zu entnehmen, daß — im Anschluß an Boltzmann — Guerickismus und Galvanismus getrennt behandelt werden müssen. Für den Galvanismus ist die osmotische Theorie von Nernst maßgebend und der Nullpunkt der Potentialdifferenz, z. B. bei der Berührung von Metall und seiner Salzlösung ist charakterisiert durch Gleichheit von Lösungstension und osmotischem Druck der Ionen. Für die Berührungselektrizität reiner Dielektrika aber ist das Maßgebende die Dielektrizitätskonstante, und der Nullpunkt der Potentialdifferenz ist gegeben bei Gleichheit der Dielektrizitätskonstanten der sich berührenden Stoffe. Die bei Nichtleitern nur durch die Differenz der Dielektrizitätskonstanten bestimmte Aufladung kann nun durch die Anwesenheit von Ionen auf noch näher zu erklärende Weise überdeckt werden. *Diese* Wirkung ist es (und nicht, wie man mehrfach versucht hat, die ein Phänomen sui generis bildende Aufladung zweier elektrolytfreier Dielektrika), welche aus den Eigenschaften der Ionen wird erklärt werden müssen.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. den Artikel „Strömungsströme und Elektrophorese“ von A. Coehn im Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Jena 1913.

**Zusammenfassung.**

Es wurde eine Versuchsanordnung angegeben, mit der sich die Elektrizitätserregung beim Durchperlen von Gasen durch Flüssigkeiten in gut reproduzierbarer Weise messen ließ. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind:

- I. Bei der Berührung von Gasen mit nichtleitenden bzw. schlechtleitenden Flüssigkeiten wurde das Ladungsgesetz für Dielektrika: „Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante laden sich positiv bei der Berührung mit Stoffen von kleinerer Dielektrizitätskonstante“ ausnahmslos bestätigt gefunden. Und zwar:
  - a) Bei reinen Flüssigkeiten.
  - b) Bei Lösung von Nichtleitern in Wasser.
- II. Zusatz von Elektrolyten zum Wasser setzt die negative Ladung des Gases und entsprechend die positive der Flüssigkeiten, mit der Konzentration ansteigend, herab und bewirkt von bestimmter Konzentration ab eine Umkehr des Ladungssinnes.
- III. Der Umkehrpunkt wurde für eine Anzahl von Elektrolyten mit Ionen von verschiedener Wertigkeit des Anions und Kations untersucht beim Durchperlen von Sauerstoff und Wasserstoff. Als sichere Gesetzmäßigkeit wurde dabei für beide Gase gefunden: Bei Anwesenheit von Säuren findet die Änderung des Ladungssinnes in weit geringerer Konzentration statt als bei Anwesenheit neutraler Salze oder Alkalien.
- IV. Die Frage, ob nur Elektrisierung oder Ionisierung des Gases vorhanden ist, d. h. ob bei der Ladung Null überhaupt keine geladenen Träger, oder beide Träger in gleicher Anzahl vorhanden sind, konnte im folgenden Sinne entschieden werden:
  - a) Bei allen flüssigen Nichtleitern, sowohl reinen Flüssigkeiten wie auch Lösungen von Nichtleitern in Wasser konnten im Gase nur negative, keine positiven Träger nachgewiesen werden.
  - b) Bei Anwesenheit von Elektrolyten treten mit zunehmender Konzentration neben den negativen positiven Träger auf, so daß also am Nullpunkt beide Träger in gleicher Menge vorhanden sind.

V. Daß die Gase nicht etwa erst beim Durchbruch durch die Oberfläche sich laden, konnte bewiesen werden:

- a) Durch die Überführung von Gasbläschen in Röhren.
- b) Durch elektrostatische Ablenkung eines im Wasser auferlenden Gastromes.

VI. Auf Grund des Vorstehenden konnten gewisse Erscheinungen bei der elektrolytischen Gasentwicklung gedeutet werden.

Es sei mit Dank erwähnt, daß für die Durchführung der Arbeit Mittel der Jagor-Stiftung zur Verfügung standen.

Göttingen, Photochemische Abteilung des Phys.-Chem. Instituts, Februar 1913.

(Eingegangen 3. Januar 1914.)

**6. Über die Gültigkeit der thermodynamischen Beziehungen für Peltierwärme und Thomsonwärme und über die galvano- und thermomagnetischen Effekte bei variablen Leitern; von G. Gottstein.<sup>1)</sup>**

Für die Messung der Peltierwärme kurzer Stäbe von variablen Leitern<sup>2)</sup> ist zu berücksichtigen, daß durch die Peltierwärme ein Temperaturgefälle entsteht, welches einen Ausgleich der erzeugten Wärme durch Leitung des Stromträgers selbst begünstigt, und daß die Joulewärme bei variablen Leitern sehr groß ist.

Bei Metallen kann man das Temperaturgefälle auf ein Minimum dadurch herabdrücken, daß man lange, dünne Drähte verwendet. Wegen der Sprödigkeit der von mir untersuchten Materialien, und weil man große Stücke rein nicht erhalten konnte, war ich darauf angewiesen an dicken, kurzen Stäben den Peltiereffekt zu messen. Deshalb mußte eine Methode Anwendung finden, die den hier hauptsächlichsten Fehler, die Wärmeleitung, beseitigt. Beide Lötstellen erhalten gleiche Temperatur, wenn auf der einen Seite durch Heizung die doppelte Wärme erzeugt wird, als auf der anderen Seite durch Peltierwirkung entsteht. Dann ist auch die Joulewärme ohne Einfluß. Die von P. Curie<sup>3)</sup> und Laborde zur Wärmeentwicklung der Radiumsalze angewandte Methode, die eine Abänderung der Anordnung von Pfaundler zur Bestimmung der spezifischen Wärme ist, erfüllt diesen Zweck. H. C. Barker<sup>4)</sup> und

1) Auszug aus Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1913.

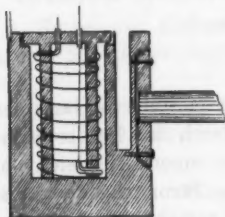
2) *Variable Leiter* sind solche Substanzen, deren Elektronenzahl durch Temperatur und andere Einflüsse stark geändert werden kann, was sich in Widerstand, Halleffekt, Thermokraft, Absorption usw. äußert; vgl. J. Koenigsberger, *Jahrb. f. Radioak.* 11. p. 54. 1914.

3) P. Curie et Laborde, *Compt. rend.* 136. p. 693. 1903.

4) H. C. Barker, *Phys. Rev.* 31. (1). p. 321. 1910.

E. Oosterhuis<sup>1)</sup> wandten die Methode für die Messung des Peltiereffektes von Metallen an. Für variable Leiter mußte sie entsprechend modifiziert werden.

An zwei Kupferklötzen von rechteckiger Form, von der Höhe 3,2 cm, Breite 2 cm, Dicke 2,5 cm, wurde je eine zylindrische Vertiefung angebracht vom Durchmesser 1,3 cm. 0,2 cm vom oberen Rande ab war der Durchmesser etwa 0,3 cm weiter genommen und so ein Aufsatz geschaffen.



Der Heizkörper bestand aus einem starkwandigen Kupferrohr mit innerem Durchmesser 0,6 cm und äußerem Durchmesser 1 cm. Das obere Ende des Rohres war in eine Kupferscheibe geschraubt, die ihrerseits in den Aufsatz der Vertiefung des Klotzes gerade hineinpaßte. Die Scheibe und der Aufsatz wurden amalgamiert. Dadurch

war eine möglichst innige Berührung des Heizkörpers mit dem Kupferklotz gesichert.

In dem Kupferrohr wurde oben und unten seitlich ein Loch angebracht, durch das mit Glas isoliert, der zur Heizung dienende 0,02 cm dicke Konstantendraht hindurchgesteckt und auf das Rohr aufgewickelt werden konnte.

Dieser Heizdraht mußte natürlich von seiner Unterlage isoliert werden, und zwar durfte die Isolierung nur wenig Wärme aufnehmen, mußte also sehr dünn sein, hierüber ist l. c. näheres zu finden.

Zur Befestigung der Stäbe war seitlich in den Klotz eine konische, 25 cm tiefe Vertiefung eingebohrt, in die wieder eine Scheibe von 1,8 cm Durchmesser gut hineinpaßte, welche durch Schrauben fest angepreßt werden konnte. Scheibe und Vertiefung wurden amalgamiert. In die Scheibe wurde dann der Stab, der an seinen Enden galvanisch verkupfert war, hineingelötet. Schon durch die Verkupferung war eine Auslese des Materiales möglich, das schlecht und ungleichmäßig verkupferte hatte entweder einen Sprung oder innere Einschlüsse und wurde deshalb nicht weiter verwendet.

1) E. Oosterhuis, Sur l'effect Peltier. Extr. d. Arch. Néerl. d. Sciences ex. et nat. III A. Tome II. p. 13 et 14. 1912.

Der hier gemessene Peltierkoeffizient bedarf aber einer bisher noch nicht berücksichtigten Korrektur. Die ebene Berührungsfläche von Stab und Lötzinn ist infolge der dort entstehenden Peltierwärme die Wärmequelle, von der aus nach Maßgabe der Wärmeleitkoeffizienten  $\kappa$ , Wärme sowohl in den Stab, als auch in die Lötzinnschicht, die als Scheibe aufgefaßt werden kann, abfließt. An der Berührungsstelle Lötzinn-Kupfer wird wieder neue Wärme erzeugt, die zum Teil zurückfließt, zum Teil aber auch sich mit dem schon vorhandenen Wärmefluß dem Kupfer mitteilt. An dieser Stelle wird auch ein kleiner Temperatursprung gegen Kupfer vorhanden sein. Der Ursprung dieser hier neu entstehenden Wärme soll der Einfachheit halber in die Berührungsfläche Stab-Lötzinn gelegt werden. Um den hierdurch entstehenden geringen Fehler wieder zu kompensieren, wird für das schlechtere Wärmeleitvermögen des Lötzinns das bessere des reinen Zinn  $= 0,15$  g Kalorien pro Grad cm/sec eingesetzt. Bei stationärem Zustand sind die Wärmemengen, die in den Stab fließen:

$$\omega_1 = 2q \left( \frac{\partial \vartheta}{\partial l} \right)_1 \kappa_1,$$

in das Kupfer:

$$\omega_2 = q \left( \frac{\partial \vartheta}{\partial l} \right)_2 \kappa_2.$$

$(\partial \vartheta / \partial l)_1$  im Stab ist mit genügender Annäherung  $(\vartheta - \vartheta_0)2/l$ , wo  $\vartheta_0$  die Temperatur in der Mitte des Stabes, die gleich derjenigen der Umgebung ist, bedeutet. Statt  $q(\partial \vartheta / \partial l)_2 \kappa_2$ , die unbekannt sind, schreibe man  $\omega_2 = \vartheta - \vartheta_0 / \Sigma$ , worin  $\Sigma$  der Wärmewiderstand,  $\vartheta_0$  die Temperatur des als groß betrachteten Kupferklotzes in größerem Abstand von der Berührungsstelle auch der Umgebung entspricht.

Für den elektrischen Widerstand hat Rayleigh unter gleichen Voraussetzungen eine Formel entwickelt, die sich in Maxwell, Treatise of Electricity § 309 findet, welche auch auf den vorliegenden Fall mutatis mutandis Anwendung findet. Danach ist der Wärmewiderstand:

$$\Sigma = \frac{\varrho_2}{\pi a^2} \left( l + \frac{\varrho_2}{\varrho_1} a \cdot 0,82 \right).$$

Hierbei ist  $a$  der Radius der Zinnscheibe,  $l$  die Dicke,  $\varrho_2$  ihr spezifischer Wärmewiderstand,  $\varrho_1$  der spezifische Widerstand des Kupfers. Damit wird:



$$\omega_2 = \frac{\pi a_2 \vartheta}{q_3 \left( l + \frac{q_2}{q_3} a \cdot 0,82 \right)}.$$

Dividiert man  $\omega_1$  durch  $\omega_2$  und setzt man noch  $1/\rho = \kappa$ , wo  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit ist, so erhält man:

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{q \cdot \kappa_1 \cdot 2 \cdot \left( l + \frac{\kappa_3}{\kappa_2} a \cdot 0,82 \right)}{l_1 \pi a^2 \kappa_3}.$$

#### Eisen.

Ein 0,333 cm im Durchmesser haltender Eisendraht von 2,63 cm Länge wurde in die Scheiben eingelötet und diese auf die angegebene Weise im Apparat befestigt.

Der Peltierstrom wurde zunächst mit einer Stärke von 3 Amp. von links nach rechts durch den Apparat geschickt. Um ihn zu kompensieren, mußte durch die linke Heizspule, die einen Widerstand von 10,24 Ohm hatte, ein Strom von 41,5 Milliampere gesandt werden. Das Zeichen des Effektes ist positiv, wenn man den Peltiereffekt  $\Pi$  dann als positiv definiert, sobald in der Lötstelle, in der der Strom von der Substanz zum Kupfer fließt, positive Wärme entsteht. Die kompensierende Stromstärke des Heizstromes wurde hier dadurch gefunden, daß man eine gemessene Zeitlang in verschiedenem Verhältnis den Peltierstrom zuerst überkompensierte, dann unterkompensierte, die Ausschläge als Ordinaten, die zugehörigen Stromstärken als Abszissen auftrug und graphisch den Kompensationstrom ermittelte. So konnte dieser auf  $\frac{1}{2}$  Milliampere genau bestimmt werden.

Der Peltierkoeffizient links,  $\Pi_l$ , ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} \Pi_l &= \frac{10,24 \cdot 41,5^2 \cdot 10^{-8} \cdot 0,24}{8 \cdot 2} \\ &= 7,05 \cdot 10^{-4} \text{ g Kalorien pro Coulomb.} \end{aligned}$$

Darauf wurde der Peltierstrom von 3 Amp. in entgegengesetzter Richtung durch den Apparat geschickt. Der Kompensationsstrom betrug 40 Milliampere, der Widerstand der rechten Heizspule 10,15 Ohm. Daraus rechnet sich  $\Pi_r$  zu:

$$\Pi_r = 6,4710^{-4} \text{ g Kalorien pro Coulomb.}$$

Der Peltierkoeffizient  $\Pi$  für Eisen bei 3 Amp. ist also:

$$\Pi = 0,676 \cdot 10^{-3} \text{ g Kalorien pro Coulomb}$$

bei der Temperatur von  $19^{\circ}$ .

Wie man bemerkt, besteht ein Unterschied zwischen  $\Pi_1$  und  $\Pi_2$ . Dieser zieht sich gleichmäßig durch die ganze Messungsreihe und rührt von einer Unsymmetrie des Wärmevalues der beiden Seiten des Apparates her. Das Mittel aus beiden Daten liefert den richtigen Wert.

Bei einer Stromstärke von 1,53 Amp. wurde bei  $19^{\circ}$  als Mittel gefunden:

$$\Pi = 0,68 \cdot 10^{-3} \text{ g Kalorien pro Coulomb.}$$

Bei der Stromstärke 5,9 Amp. ergibt sich:

$$\Pi = 0,715 \cdot 10^{-3} \text{ g Kalorien pro Coulomb.}$$

Das Gesamtmittel aus den hier angegebenen Werten beträgt:

$$\Pi = 0,691 \cdot 10^{-3} \text{ g Kalorien pro Coulomb.}$$

Die Temperatur wurde bei diesen Versuchen mit einem Thermometer zu  $19^{\circ}$  gemessen.

#### Silicium.

Von Silicium wurden zwei Stäbe untersucht.

#### Stab I.

Der Stab I hatte die Länge 3,1 cm, die Breite 0,6 cm, die Dicke 0,5 cm. Der Effekt wurde wieder bei drei verschiedenen Stromstärken gemessen. Die Stromstärken mußten aber wegen der großen Joulewärme viel geringer genommen werden, wie bei Eisen. Die Stärke des Heizstromes wurde auf dieselbe Weise, wie bei Eisen angegeben, graphisch ermittelt. Es wurden hier folgende Werte gefunden:

Primärstrom in Amp.	Heizstrom in Milli-ampere	Peltierkoeffizient in $10^{-3}$ g Kalorien pro Coulomb
0,4	103	32,95
0,3	94,6	32,8
0,2	73,3	32,95

Die Zahlen geben die Mittelwerte aus zwei Messungen bei entgegengesetzter Peltierstromrichtung.

Da in der Lötstelle, in welcher der Strom von Silicium zu Kupfer fließt, Wärme erzeugt wird, so ist das positive Zeichen zu setzen. Der korrigierte Radius der Zinnscheibe war:

$$a = 0,553 \text{ cm.}$$

Die Dicke der Zinnscheibe betrug 0,02 cm. Das Wärmeleitvermögen  $\kappa$  für Silicium ist  $0,20 \frac{\text{g Kal.}}{\text{Grad/cm/sec.}}$

Die Bestimmung von  $\omega_1/\omega_2$  liefert:

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = 0,102.$$

Die gesamte erzeugte Wärme hat dann den Betrag:

$$H_{\text{kor}} = + 36,8 \cdot 10^{-3} \text{ g Kal. pro Coulomb.}$$

Die Temperatur betrug  $17^\circ$ .

Die Korrektur ist viel größer als bei Eisen und darf nicht vernachlässigt werden. Dies kommt daher, daß die Dicke der Zinnschicht die doppelte war und daß der Stab einen größeren Querschnitt und gute Wärmeleitung hatte.

#### Stab II.

Der Stab II war etwas kürzer, seine Dimensionen waren Länge = 2,7 cm, Querschnitt  $0,4 \cdot 0,6$  qcm, dementsprechend weichen auch die Einzelwerte etwas mehr vom Mittelwert ab. Jedoch zeigte dieser Stab ein schönes, kompaktes Aussehen, während Stab I einen kleinen Sprung hatte.

Bei  $21^\circ$  ergibt sich der korrigierte Peltiereffekt

$$= + 47,44 \cdot 10^{-3} \text{ g Kal. pro Coulomb.}$$

#### Graphit.

Die Dimensionen des Stabes waren: Länge 7,55 mm, Querschnitt  $0,72 \cdot 0,5$  qcm. Die Peltierwärme wurde wieder bei zwei Stromstärken beobachtet. Sie ist korrigiert:

$$H_{\text{kor}} = - 0,703 \cdot 10^{-3} \text{ g Kal. pro Coulomb.}$$

#### Molybdänglanz.

Am meisten Schwierigkeiten in dieser Versuchsreihe bereitete Molybdänglanz. Hier ist der Widerstand und folglich die Joulewärme außerordentlich groß. Obgleich sie bei dieser Versuchsanordnung ohne Einfluß auf das Resultat ist, so stört doch eine Erwärmung des Stabes um  $10-20^\circ$ , weil die

Leitungs- und Strahlungsverluste nicht ganz gleichmäßig sind. Man muß also, um einigermaßen von ihr befreit zu sein, schon sehr kleine Peltierströme anwenden.

#### Stab I.

Der Stab I war bei den Peltierwärmen der einzige Stab, an dem von J. Weiß schon die Thomsonwärme bestimmt war. Es war ein Stab von nicht ganz regelmäßiger Gestalt.

Seine Länge betrug 2,6 cm, Breite 0,9 cm, Dicke 0,25 cm.

Die Korrektur ist wegen der geringen Wärmeleitung des Molybdänglanzes zu vernachlässigen. Der Peltiereffekt ist im Mittel  $-48$  g Kal. pro Coulomb bei  $23,5^{\circ}$ .

#### Stab II.

Der zweite Stab war aus Material von anderer Herkunft als Stab I. Demnach erhält man auch für den Peltierkoeffizienten einen anderen Wert. Die Länge des Stabes war 3,9 cm, sein Querschnitt  $0,85 \cdot 0,4$  qcm. Die Peltierwärme hat den Betrag:

$$H = -34,9 \text{ g Kal. pro Coulomb.}$$

Die mit Thermoelement gemessene Temperatur betrug  $23,5^{\circ}$  C.

#### Bestimmung von $dE/dT$ und Vergleichung mit Peltierwärme.

Eine Bestimmung der Thermokraft pro Grad ist an einigen variablen Leitern von J. Weiß<sup>1)</sup> schon durchgeführt worden. Es mußte aber die Thermokraft pro Grad trotzdem noch einmal gemessen werden, weil die Stäbe, an denen die Peltierwärmen gemessen wurden, nicht die Stäbe waren, an denen J. Weiß seine Messungen vorgenommen hatte. Materialverschiedenheiten sind aber, wie aus den Peltierwärmen bei Molybdänglanz hervorgeht, bei diesen Versuchen recht merklich.

Außerdem hatte es sich gezeigt, daß an den Kontaktstellen ein Temperatursprung vorhanden war, der noch Unsicherheit der Resultate von etwa 5 Proz. dadurch bedingte, daß man die Temperatur der Lötstellen nicht genau bestimmen

1) J. Weiß, Diss. p. 12 u. 41.

konnte. Bei den jetzigen Versuchen galt es, diesen Fehler ganz zu vermeiden und die Methode, die J. Weiß angewandt hatte, so zu vervollkommen, daß man auch an kurzen, dicken Stäben womöglich noch exakt  $d^2 E / dT^2$  bestimmen konnte.

Es wurden Zinkkästen von 4 l Inhalt benutzt, die auf einer optischen Bank, durch Hartgummi isoliert, befestigt waren und gegeneinander verschoben werden konnten. Die Gefäße wurden wegen der bei tiefer Temperatur sich niederschlagenden Feuchtigkeit mit Wachstuch geschützt. Ferner wurde eine Vorrichtung so angebracht, daß der eine Zinkbehälter um zwei zueinander senkrechte Achsen gedreht werden konnte. Dadurch war das Einspannen der Stäbe wesentlich erleichtert, und ein Zerbrechen beim Ein- und Ausspannen fand nicht mehr statt. Anstatt der Kupferbacken wurden zwei starkwandige, zylindrische Kupfergefäße, die mit einem gut sitzenden Deckel versehen waren, in die Kästen eingelötet. Die Deckel zeigten in der Mitte eine Durchbohrung, durch welche die Enden der Stäbe gesteckt werden konnten, und in der die Stäbe mittels Kupferringen, die etwa  $\frac{1}{2}$  cm von den Stabenden entfernt und von den Endverkupferungen isoliert angebracht waren, angelötet werden konnten. An den verkupferten Stabenden waren die Thermodrähte aus Eisen und Konstantan angelötet, die, durch Glas isoliert, durch den Deckel geführt wurden. Man heizte den Stab also jetzt an der Stelle, wo der Kupferring angebracht war; das Ende war allenthalben isoliert und empfing seine Wärme durch Leitung. Die Temperatur, die durch das Thermoelement Eisen-Konstantan gemessen wurde, war jetzt wirklich die Temperatur des Stabendes. *Der Temperatursprung war somit an den Kupferring verlegt und hatte keinen Einfluß mehr auf die Messungen.*

War der Stab eingespannt, so wurde der Deckel und die Öffnungen, durch welche die Thermodrähte geführt waren, mit Kollodium gut von der äußeren Luft abgedichtet. Durch ein senkrecht zum Stab stehendes Asbestblatt wurde die Wärmestrahlung des Gefäßes abgeschirmt. Die ganze Apparatur wurde etwa  $\frac{1}{2}$  m nach allen Seiten mit Watte umgeben und außerdem noch mit Asbest geschützt.

Bekanntlich besteht die Beziehung  $\Pi/T = -dE/dT$ ; im folgenden sind jeweils die direkt gemessenen und die aus  $\Pi$  berechneten Werte von  $dE/dT$  nebeneinander gestellt.

M. V. für 1°		
	beobachtet	berechnet
Silicium I . . . . .	- 560	- 523
„ II . . . . .	- 641	- 675
Molybdänglanz I. . . . .	+ 739	+ 706
„ II. . . . .	+ 463	+ 493
Graphit . . . . .	+ 9,76	+ 9,97

Diese Unterschiede sind nicht größer als die Fehler in der Bestimmung von  $\Pi$ , die bis zu 8 Proz. gehen. Alle solche Messungen sind bei variablen Leitern schwieriger als bei Metallen.

#### Prüfung der Beziehung

$$-\frac{d^2 E}{dT^2} = \frac{\mu_1 - \mu_2}{T}.$$

Über  $d^2 E/dT^2$  und die Thomsonwärme liegen bei Metallen Messungen vor, deren Übereinstimmung nicht sehr gut genannt werden kann. P. Cermak<sup>1)</sup> zeigte an seinen Messungen, daß noch größere Abweichungen wie bei der ersten Kelvinschen Gleichung vorhanden sind, wenn man einestails die Werte von  $\mu$  aus  $dE/dT$  und  $d^2 E/dT^2$  unter Zugrundelegung des Avenariusschen Gesetzes berechnet, andernteils direkt bestimmt. Die Differenzen der berechneten und beobachteten Werte sind zwischen 300 und 500° sehr erheblich, werden aber zwischen 500 und 700° gering, so daß in diesem Intervall die Übereinstimmung gut ist.

Die Messungen von E. Oosterhuis<sup>2)</sup>, bei denen direkt nur  $E$ , die Thermokraft zwischen einer Lötstelle von konstanter Temperatur und einer mit variabler Temperatur, gemessen wurde, ergeben dagegen, daß bei der Kombination Eisen-Quecksilber diese Beziehung nicht erfüllt ist. Das aus der nahezu geradlinig verlaufenden Kurve berechnete  $T d^2 E/dT^2$  stimmt nicht einmal dem Zeichen nach mit der Differenz der Thomsonwärmen Quecksilber-Eisen überein.

1) P. Cermak, Jahrb. der Radioakt. u. Elektronik VIII, 2. p. 243 1911.

2) E. Oosterhuis, Sur l'effect Peltier... Arch. Néerl. d. Sc. ex. et nat. III, 2. p. 33. 1912.

## Silicium.

$d^2 E/dT^2$  berechnete ich hier als Quotienten der Differenz zweier nicht bei derselben Mitteltemperatur gemessenen Werte von  $dE/dT$ , und der Differenz der Mitteltemperaturen.

Bei einer Temperatur  $t_2 = 76,7^\circ$  bzw.  $t_1 = 34,38^\circ$  war die Größe von  $dE/dT$  für Material II — 642 bzw. — 688 Mikrovolt gegen Eisen. Dann ist:

$$\frac{d^2 E}{dT^2} = \frac{+46}{42,3} \text{ Mikrovolt.}$$

Daraus berechnet sich:

$$\mu_1 - \mu_2 = - \frac{46 \cdot 10^{-6} \cdot 0,24 \cdot 3,28}{42,3} = - 0,86 \cdot 10^{-4}$$

g Kal. pro Coulomb bei  $55^\circ \text{C}$ .  $\mu_1$  bezieht sich auf Silicium,  $\mu_2$  auf Eisen.

Für einen anderen Stab des Materials III, an dem der Halleffekt gemessen ist, ergab sich  $dE/dT = e = - 720 \text{ M. V.}$  bei  $- 11,5^\circ$ ; 672 M. V. bei  $34,4^\circ$ ; 633 M. V. bei  $72,3^\circ$ , woraus  $\mu = - 0,87 \cdot 10^{-4}$  bei  $55^\circ$  sich berechnet, also sehr gut in Übereinstimmung mit der ersten Bestimmung von  $de/dT$ .

Beobachtet wurde  $\mu_1$  von J. Weiß in verschiedenen Messungen am Stab des Materials II zu:

$$\mu_2 = - 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ g Kal. und } \mu_1 = - 1,64 \cdot 10^{-4} \text{ g Kal.}$$

$\mu_2$  kann vernachlässigt werden, da es nur  $2,61 \cdot 10^{-6} \text{ g}$  Kalorien beträgt. Also die Thomsonwärme berechnet sich dem Zeichen und der Größenordnung nach richtig aus  $de/dT$ , aber stimmt nicht quantitativ dazu.

## Molybdänglanz.

$dE/dT$  betrug  $+ 716$  bzw.  $750$  Mikrovolt bei einer Temperatur von  $70,6$  bzw.  $23^\circ$ . Die Berechnung liefert:

$$\mu = + 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ g Kalorien pro Coulomb.}$$

bei der Temperatur von  $46,8^\circ \text{C}$ . Der Wert, den J. Weiß<sup>1)</sup> für  $\mu$  fand, war:

$$\mu = + 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ g Kalorien bei } 50^\circ.$$

Hierbei wird ausdrücklich angegeben, daß wegen der Schwierigkeit der Messung diese Zahl nur ungefähr richtig ist. Es stimmt also auch hier Zeichen und Größenordnung.

1) J. Weiß, Diss. p. 33 und Ann. d. Phys. 38. p. 696. 1912.



## Graphit.

Für Graphit hatte sich bei  $26,6^{\circ}$  gegen Eisen eine Thermokraft von  $+20,3$  Mikrovolt bei  $58,1^{\circ}$  eine Thermokraft von  $+19,02$  Mikrovolt ergeben. Daraus berechnet sich:

$$\mu_1 - \mu_2 = +3,08 \cdot 10^{-6} \text{ g Kalorien.}$$

Hierbei bezieht sich  $\mu_1$  auf Graphit,  $\mu_2$  auf Eisen. Also ist mit  $\mu_2 = -2,61 \cdot 10^{-6} \text{ g Kalorien}$

$$\mu_1 = +0,47 \cdot 10^{-6} \text{ g Kalorien.}$$

Nach den Messungen des J. Weiß<sup>1)</sup> findet sich die für die Thomsonwärme des Graphit:

$$\mu_1 \text{ etwa gleich } +1 \cdot 10^{-6} \text{ g Kalorien bei } 63^{\circ} \text{ C.}$$

Die Übereinstimmung der thermodynamischen Beziehungen bei den variablen Leitern ist, wie man sieht, etwa von gleicher Größenordnung wie bei Metallen; für die Beziehung zwischen Peltierwärme und Thermokraft ist sie auf etwa 5 Proz.; für die Beziehung zwischen Differentialquotient der Thermokraft und Thomsonwärme ist sie weniger gut erfüllt, immerhin wesentlich besser als sie von Oosterhuis an Quecksilber gefunden worden. Die Bedeutung der Prüfung dieser Beziehungen an variablen Leitern liegt darin, daß hier der Vorgang, der Irreversibilität und damit die Ungültigkeit der thermodynamischen Gleichheitsbeziehungen verursacht, die Wärmeleitung verglichen mit den reversiblen Parametern der Elektrizitätsleitung bei den variablen Leitern sehr viel größer ist als bei Metallen. Man sieht das sofort, wenn man die Konstanten des Gesetzes von Wiedemann und Franz für die hier untersuchten Substanzen mit denen der Metalle vergleicht.

	$K/\sigma \cdot 10^{-10}$		$K/\sigma \cdot 10^{-10}$
Reine Metalle . .	6,3—7,5	Graphit . . . .	1 180
Antimon, Wismut	9,16	Silicium . . . .	68 800
Konstantan . . .	11,06	Eisenoxyd . . . .	73 000

Demnach müßte, wenn Irreversibilität infolge Wärmeleitung die Ungültigkeit der thermodynamischen Gleichungen verursacht, dieser Unterschied bei Silicium etwa 10 000 mal stärker hervortreten, als bei Metallen. Das trifft aber *nicht*

1) J. Weiß, Diss. p. 36 und Koenigsberger und Weiß, Ann. d. Phys. 38. p. 696. 1913.

zu. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß die thermodynamischen Beziehungen bei Metallen entweder streng gültig sind und die Differenzen auf Fehlerquellen beruhen, oder daß noch ein unbekannter Effekt da wäre.

#### Halleffektmessung an variablen Leitern.

Die Halleffekte von variablen Leitern müssen in doppelter Weise korrigiert werden. Erstens bedingt der sehr starke Ettinghauseneffekt eine Temperaturdifferenz und damit Thermokräfte an den Stellen, wo die seitlichen Hallelektroden, Eisen- bzw. Konstantandrähte, zur Messung der Temperatur an die Substanz gelötet sind. Die hierdurch bedingte Korrektur an der transversalen Potentialdifferenz ist wegen der großen Thermokräfte der variablen Leiter gegen alle Metalle stark, oft größer als 100 Proz.; sie kann aber genau bestimmt werden, da wir die Thermokraft an demselben Material gemessen haben. Beim Halleffekt der Metalle ist dagegen diese Korrektur unwesentlich; sie kann dort völlig eliminiert werden, indem man, wie das Zahn getan hat, Drähte aus gleichem Material anbringt. Bei Molybdänglanz usw. ist das letztere natürlich nicht möglich; es ist schon schwierig genug geeignete Platten zu finden. — Außerdem kommt eine weitere Korrektur nämlich vom adiabatischen auf isothermen Halleffekt hinzu. In allen Fällen, in denen die thermomagnetischen Effekte relativ groß verglichen mit Wärmekapazität und der äußeren und inneren Wärmeleitung sind, wie gerade bei den hier untersuchten in dicker Schicht<sup>1)</sup> verwandten Substanzen, wird sich mehr oder minder der adiabatische Halleffekt einstellen. Darauf hat insbesondere M. Corbino<sup>2)</sup> aufmerksam gemacht. Hier waren die bis 3 mm dicken Platten thermisch isoliert in Luft; die hohen Temperaturdifferenzen der Ettinghauseneffekte, die man auf diese Art gleichzeitig ermitteln kann, weisen in der Tat auf adiabatischen Vorgang. Man muß dann nach der Theorie

1) K. Baedeker u. K. Steinberg haben Kupferjodür, das auch hohe thermomagnetische Effekte aufweisen muß, in ganz dünner Schicht (einige  $\mu$  dick) auf Glas verwandt, so daß die äußere Wärmeleitfähigkeit den Halleffekt praktisch isotherm machte.

2) M. Corbino, Rend. Acc. Lincei (5) 20. p. 914. 1911.

von Gans<sup>1)</sup> um das isotherme  $R_i$  zu erhalten, das adiabatische  $R$  durch  $T d \lg N / 4 dT + 1,125$  dividieren. Es ist aber nach J. Koenigsberger für diese Substanzen  $N = N_0 e^{-q/T}$ , worin sich  $q$  aus der Widerstandsformel

$$w = w_0 (1 + \alpha t \pm \beta t^2) e^{+q \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

bestimmt. Also:

$$R_i = R_A : \left( 1,125 + \frac{q}{4T} \right).$$

Für den hier untersuchten Graphit fand W. Eyth  $q$  etwa 400, Silicium  $q = 670$ , für Molybdänglanz  $q = 1020$ .

Durch eine rechteckige dünne Platte des zu untersuchenden Materials wurde der Primärstrom in der Richtung der längsten Kante hindurchgeschickt. Gleichmäßige Stromverteilung wurde durch Kupferelektroden, die die ganze Plattenbreite einnahmen, gewährleistet. Zwei schmale, seitlich in gleicher Höhe möglichst in der Mitte angebrachte Kupferelektroden, die ebenso wie die Verkupferungen der Stäbe hergestellt wurden, führten die transversale Hallspannung zu dem schon bei den Thermokraftmessungen benutzten Du Bois-Rubens-Galvanometer.

Von jeder seitlichen Elektrode führten ein 0,15 mm dünner Eisen- und ein gleich dünner Konstantandraht zu derselben Galvanometerklemme. Durch geeignete Umschalter wurde es erreicht, daß die Hallspannung einmal durch die beiden Eisendrähre, dann rasch nachher durch die beiden Konstantandrähre abgenommen werden konnte. Die Verschiedenheit der beobachteten Ausschläge rührt von der Thermokraft des Ettinghauseneffektes her, und diese ist mit der bekannten Thermokraft Eisen-Konstantan leicht zu berechnen. Aus der Thermokraft des zu untersuchenden Materials gegen Eisen, die auch schon gemessen war, kann dann der Halleffekt selbst berechnet werden.

Da Thermokräfte auch schon durch Luftschwankungen auftreten, wurde die Platte in eine rechteckige Kupferkapsel, von den Wänden durch dünnen Glimmer isoliert, hineingesteckt. Die Dimension der Kapsel waren 5·5·1,3 ccm. Deckel und

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 20. p. 293. 1906.

Boden der Kupferkapsel hatten doppelte Wandung; in den so entstehenden Hohlraum konnte Dampf eingeleitet werden, und so diente sie einesteils als Schutz gegen Temperaturschwankungen, anderenteils konnte sie später auch zum Heizen der Platte benutzt werden. Sämtliche an die Platte führenden Drähte wurden, durch Ventilgummi und Isolierband geschützt, durch geeignet angebrachte Öffnungen der Kapsel hindurchgeführt. Die Kapsel wurde dann an einem Holzgestell unverrückbar befestigt, durch dicken Asbest isoliert, zwischen die 1,5 cm abstehenden Pole des Magneten gebracht, und der ganze, zwischen den Spulen des Feldmagneten bleibende Raum wurde mit Watte ausgefüllt. Durch diese Vorrichtungen waren die Temperaturschwankungen der Platte auf ein Minimum herabgedrückt.

Die Hall'sche Spannung  $E$  wurde mit der Spannung eines Siemensschen Trockenelementes verglichen, dessen Spannung auf die eines Westonelementes zurückgeführt war. Da infolge der nie völlig zu erreichenden Symmetrie in der Anbringung der Seitenelektroden schon vor Erregung des Feldes eine Potentialdifferenz zwischen diesen vorhanden war, wurde diese durch Kompensation mit dem Trockenelement beseitigt. Ohne die Anwesenheit von störenden Thermokräften, hervorgerufen durch Ungleichheit der Joulewärme, mußte man unabhängig von der Richtung des Primär- und Feldstromes gleiche Werte der Hall'schen Spannung erzielen. Es wurde aber, schon wegen des Umstandes, daß der Ettinghauseneffekt und die Änderung der Thermokraft im Magnetfeld den Ausschlag einseitig verschiebt, sowohl Feld- als Primärstrom kommutiert und aus den erhaltenen Werten das Mittel genommen.

Da bei dieser Meßanordnung die transversale Temperaturdifferenz sich voll ausbilden kann, da ferner die thermomagnetischen Effekte bei den hier in dicker Schicht verwandten Substanzen relativ groß sind gegenüber der Wärmekapazität und der inneren Wärmeleitung, so wird sich der adiabatische Halleffekt einstellen. Im Gegensatz zu dem Halleffekt, der sich sofort mit Kommutieren des Feldes einstellt und dessen rasche Messung nur in der Schwingungsdauer des Du Bois-Galvanometers seine Grenze besaß, braucht der Ettinghauseneffekt einige Zeit, um sich auszubilden.

Die Feldstärkebestimmung geschah nach der Quincke'schen Methode mittels der Steighöhe von Eisenchlorid in kommunizierenden Röhren.

Nun bedingt noch der Nernsteffekt  $Q$  eine Korrektion:

$$E = - \frac{e}{R_i} \frac{2 \Pi Q}{\pi},$$

woraus

$$R_{i \text{ kor}} = R_i + \frac{2 \Pi Q}{\pi} = R_i \left( 1 + \frac{2 \Pi Q}{\pi \cdot R_i} \right).$$

Die Korrektion durch den Nernsteffekt beträgt 0,8 Promille. Der korrigierte Ettinghauseneffekt hat die Größe:

$$P_{\text{kor}} = P \left( 1 - \frac{2 S \Pi}{P \pi} \right),$$

worin der Leduceffekt =  $S$ .

Die Korrektion durch den Leduceffekt beträgt 0,5 Promille.

Die *Siliciumplatte* hatte die Dimensionen: Dicke = 0,2145 cm, Länge 3,1 cm, Breite 2,53 cm.

Stromstärke in Milli- ampere	Temp. in ° C.	Feld- stärke in Kilogauss	Halleffekt + $\varphi$ gegen Eisen in cgs. E. M.	Ettinghausen- effekt + $P$ in Grad	Adiaba- tischer Halleffekt + $R_a$	Iso- thermer Halleffekt + $R_i$
15	18,7	6,15	24	$2,65 \cdot 10^{-3}$	206	} 120
	17,7	4,1	24,9	$2,62 \cdot 10^{-3}$	204	
	89,7	6,15	19,2	$1,72 \cdot 10^{-3}$	125	} 87
	89,2	4,1	19	$2,16 \cdot 10^{-3}$	152	

Aus diesen Zahlen<sup>1)</sup> geht hervor, daß Halleffekt und Ettinghauseneffekt bei konstanter Temperatur und Stromstärke innerhalb der Messungsfehler unabhängig sind von der Feldstärke und daß beide mit steigender Temperatur abnehmen.

Die *Molybdänglanzplatte* bestand aus demselben Material wie Stab II (Tabelle p. 1099). Die Dimensionen waren: Länge 2,25 cm, Breite 1,718 cm, Dicke 0,144 cm.

Aus diesen Daten ergibt sich zunächst das Resultat, daß Halleffekt und Ettinghauseneffekt unabhängig sind innerhalb der Fehlergrenzen von Feldstärke und Primärstromstärke.

1) Diese Zahlen sind nach den neuen Messungen der Thermokraft an demselben Material (vgl. p. 1099) berechnet bzw. korrigiert.

Halleffekt und Ettinghauseneffekt nehmen wie bei Silicium bei steigender Temperatur ab.

Feldstärke in Kilo- gauss	Strom- stärke in Ampere	Temp. in ° C.	Halleffekt Molybdän- glanz in egs. — $\varphi$ gegen Eisen	Ettinghausen- effekt in Grad + $P$	Adiaba- tischer Halleffekt — $Ra$	Iso- thermer Halleffekt — $Ri$
5,46	$2,25 \cdot 10^{-3}$	16,5	$1,86 \cdot 10^3$	$2,42 \cdot 10^{-2}$	$2,87 \cdot 10^3$	
5,46	$1,5 \cdot 10^{-3}$	17,8	$1,96 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,86 \cdot 10^3$	
5,46	$0,945 \cdot 10^{-3}$	17,8	$1,74 \cdot 10^3$	$1,93 \cdot 10^{-2}$	$2,61 \cdot 10^3$	
Mittel von 21 Mes- sungen bei		18,1	$1,87 \cdot 10^3$	$2,77 \cdot 10^{-2}$	$3,03 \cdot 10^3$	$1,52 \cdot 10^3$
5,46	$2,25 \cdot 10^{-3}$	90	$5,63 \cdot 10^3$	$8,76 \cdot 10^{-3}$	$9,56 \cdot 10^3$	
5,46	$1,5 \cdot 10^{-3}$	90,4	$5,65 \cdot 10^3$	$7,05 \cdot 10^{-3}$	$8,81 \cdot 10^3$	
5,46	$0,945 \cdot 10^{-3}$	90,3	$5,9 \cdot 10^3$	$5,22 \cdot 10^{-3}$	$8,25 \cdot 10^3$	
2,57	$1,5 \cdot 10^{-3}$	98	$5,52 \cdot 10^3$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$8,26 \cdot 10^3$	
Mittel von 9 Mes- sungen bei		91,3	$5,61 \cdot 10^3$	$6,98 \cdot 10^{-3}$	$8,78 \cdot 10^3$	$4,81 \cdot 10^3$

#### Graphit.

Das Material der Platte stammte aus Ceylon und war grobblättrig kristallin. An diesem Material hat D. E. Roberts<sup>1)</sup> die Änderung des Gleichstromwiderstandes im Magnetfeld untersucht. Er hat diesen Graphit in seiner Abhandlung (p. 458) mit V bezeichnet. Der Graphit V zeigte diamagnetisches Verhalten.

Die Dimensionen betragen: Dicke 0,2345 cm, Breite 1,84 cm, Länge 2,29 cm.

Da der Halleffekt sich bei Graphit als verhältnismäßig klein herausstellte, mußte bei viel größeren Stromstärken gemessen werden als bei Silicium und Molybdänglanz. Die Messungen gestalteten sich aber trotzdem nicht so schwierig wie bei Molybdänglanz, weil die Stromerwärmung nicht so erheblich ist. An dieser Platte wurden zahlreiche Messungen bei verschiedener Primärstromstärke, Feldstärke und Temperatur ausgeführt, weil bei Graphit sich wegen der leichteren Meßbarkeit der Effekte die Frage nach der gleichen Temperaturabhängig-

1) D. E. Roberts, Ann. d. Phys. 3. p. 453. 1913.

keit von Halleffekt, Widerstand, Ettinghauseneffekt beantworteten ließ.

Feldstärke in Kilogauss	Stromstärke in Ampere	Temp. in ° C.	Halleffekt Graphit in egs. - $\varphi$	Ettinghauseneffekt in Grad - $P$	Adiabatischer Halleffekt - $Ra$	Isothermer Halleffekt - $Ri$
5,46	1,2	16	$5,6 \cdot 10^{-1}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$6,87 \cdot 10^{-1}$	
5,46	1	18	$5,66 \cdot 10^{-1}$	$5,93 \cdot 10^{-5}$	$6,94 \cdot 10^{-1}$	
5,46	0,9	20	$5,72 \cdot 10^{-1}$	$6,07 \cdot 10^{-5}$	$7,03 \cdot 10^{-1}$	
5,46	0,6	19	$6,08 \cdot 10^{-1}$	$5,72 \cdot 10^{-5}$	$7,31 \cdot 10^{-1}$	
Mittel a. 10 Mess. bei Mitteltemp.		17	$5,7 \cdot 10^{-1}$	$5,98 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-1}$	$4,87 \cdot 10^{-1}$
5,46	1,2	90,6	$5,12 \cdot 10^{-1}$	$5,08 \cdot 10^{-5}$	$6,08 \cdot 10^{-1}$	
5,46	1	91,2	$5,08 \cdot 10^{-1}$	$5,76 \cdot 10^{-5}$	$6,17 \cdot 10^{-1}$	
5,46	0,9	90	$5,25 \cdot 10^{-1}$	$5,34 \cdot 10^{-5}$	$6,31 \cdot 10^{-1}$	
5,46	0,6	90,3	$5,27 \cdot 10^{-1}$	$5,52 \cdot 10^{-5}$	$6,32 \cdot 10^{-1}$	
2,57	1,2	90	$4,99 \cdot 10^{-1}$	$4,83 \cdot 10^{-5}$	$6,90 \cdot 10^{-1}$	
2,57	0,9	90	$5,24 \cdot 10^{-1}$	$5,15 \cdot 10^{-5}$	$6,17 \cdot 10^{-1}$	
2,57	0,6	88,5	$5,00 \cdot 10^{-1}$	$6,19 \cdot 10^{-5}$	$6,17 \cdot 10^{-1}$	
Mittel a. 16 Mess. bei Mitteltemp.		90,2	$5,16 \cdot 10^{-1}$	$5,46 \cdot 10^{-5}$	$6,14 \cdot 10^{-1}$	$4,41 \cdot 10^{-1}$

Halleffekt und Ettinghauseneffekt haben bei Graphit negatives Zeichen. Die durch den Ettinghauseneffekt entstehende Thermokraft wirkt der durch den Halleffekt entstehenden Potentialdifferenz entgegen.

Ferner wurde noch an *Silicium* der Nernsteffekt  $Q$  und der Leducceffekt  $S$  gemessen.

Feldstärke in Kilogauss	Temp. in ° C.	Leducceffekt + Nernst- effekt in egs.	Leducceffekt in Grad + $S$	Nernsteffekt $Q$ durch Leducceffekt korrigiert
5,8	47,4	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$2,97 \cdot 10^{-7}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$
5	47,8	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$



Die Änderung der Thermokraft im Magnetfeld ist eine Zunahme von etwa 5 Promille für 5,8 Kilogauss.

K. Baedeker<sup>1)</sup> und K. Steinberg<sup>2)</sup> haben zuerst die gleichzeitige Änderung von Halleffekt und Leitfähigkeit an Kupferjodür studiert. Durch Zusatz von Jod wird die Substanz besser leitend, ohne daß physikalische Eigenschaften<sup>3)</sup> stark beeinflußt werden, und umgekehrt proportional der hierdurch angezeigten Elektronenvermehrung vermindert sich der Halleffekt. Wie dann J. Koenigsberger und der Verfasser<sup>4)</sup> aus den Theorien von E. Riecke und R. Gans zeigten, ist eine angenäherte Konstanz des Quotienten Halleffekt durch Widerstand  $R_i/w$  zu erwarten, wenn der Ausdruck  $1 + \psi/\chi$  konstant ist. Hierin bedeutet  $\chi$  den Quotient Wurzel aus kinetischer Energie der Elektronen  $f(T)$  durch freie Weglänge  $l$ ,  $\psi$  die Wirkung innerer magnetischer Felder. Bei derselben Substanz und variabler Temperatur muß also  $R_i/w$  kleiner werden, wenn wie bei den Metallen  $N$  und wie bei den Edelmetallen  $\psi$  konstant bleibt; das trifft auch zu. Bei konstanter Temperatur und verschiedenen Substanzen könnte  $1 + \psi/\chi$  erheblich variieren. Die Erfahrung lehrt (vgl. Tab. p. 1097), daß dies nicht der Fall ist. Bei Substanzen, die nur schwach dia- oder paramagnetisch sind,  $\psi$  also wenig von Null verschieden ist, wird trotz großer Unterschiede (bis  $10^7$ ) im Halleffekt die Beziehung recht gut erfüllt. Wahrscheinlich ist die mittlere Weglänge überhaupt nicht sehr verschieden, nur  $f(T)$  ist insbesondere bei Silicium und Graphit kleiner als bei Metallen, da nach der Formel von Grüneisen<sup>5)</sup> und den Betrachtungen von J. Koenigsberger<sup>6)</sup> und von K. Herzfeld<sup>7)</sup>  $f(T)$  mit der Atom-

1) K. Baedeker, Ann. d. Phys. 29. p. 578. 1909.

2) K. Steinberg, Ann. d. Phys. 35. p. 1009. 1911.

3) Nur findet ein allmählicher Übergang des diamagnetischen Kupferjodürs in paramagnetisches Kupferjodid statt, was sich auch in der Zeichenänderung des Halleffekts kund gibt. Das Zeichen des Halleffekts im diamagnetischen Kupferjodid zeigt, daß auch die einwertigen Kupferverbindungen nicht rein diamagnetisch sind, und daß die wenigen Elektronen sich gerade in der Nähe der Magnetonen bewegen.

4) J. Koenigsberger und G. Gottstein, Phys. Zeitschr. 14. p. 232. 1913.

5) E. Grüneisen, Verh. D. Phys. Ges. 15. 186. 1913.

6) J. Koenigsberger, Verh. D. Phys. Ges. 14. 275. 1912.

7) K. Herzfeld, Ann. d. Phys. 41. 27. 1913.

wärme zusammenhängen dürfte. Daher wohl ist  $R_i/w$  bei diesen Substanzen größer als normal. Bei Wismut, Antimon und auch bei Palladium, Iridium ist  $\psi$  merklich von Null verschieden. Auch Zinn und Quecksilber ( $R_i = 0$ ) sind nach M. Owen magnetisch nicht einheitlich.

	$R_i$ bei 18°	Ettinghausen effekt in Grad P	Zeichen der Thermokraft gegen Gold	$w$ bei 18°	$\frac{R_i}{w}$
<b>Halbleiter</b>					
Molybdänglanz	$-1,3 \cdot 10^3$	$+2,77 \cdot 10^{-3}$	+	1,64	$8,0 \cdot 10^3$
Silicium . .	$+1,20 \cdot 10^3$	$+2,62 \cdot 10^{-3}$	-	$5,28 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^3$
Graphit . .	$-4,8 \cdot 10^{-1}$	$-5,98 \cdot 10^{-5}$	+	$4,61 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^3$
Kupferjodür	$+1,1 \cdot 10^{+4}$		+	94	$1,2 \cdot 10^3$
<b>Metalle</b>					
Silber . . .	$-8,9 \cdot 10^{-4}$	nicht meßbar	0	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^3$
Gold . . .	$-7,2 \cdot 10^{-4}$		0	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^3$
Kupfer . . .	$-5,3 \cdot 10^{-4}$	nicht meßbar	0	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^3$
Aluminium .	$-3,9 \cdot 10^{-4}$		+	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^3$
Platin . . .	$-2,0 \cdot 10^{-4}$	nicht meßbar	+	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^1$
Palladium . .	$-6,8 \cdot 10^{-4}$	" "	+	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^1$
Iridium . . .	$+4,0 \cdot 10^{-4}$	" "	-	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^1$
Cadmium . .	$+5,9 \cdot 10^{-4}$		-	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^1$
Zink . . . .	$+1,0 \cdot 10^{-3}$	nicht meßbar	-	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^3$
Eisen . . . .	$+1,0 \cdot 10^{-3}$	$-5,7 \cdot 10^{-3}$	-	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^2$
Nickel . . .	$-2,8 \cdot 10^{-3}$	$+1,0 \cdot 10^{-7}$	+	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^3$
Antimon . .	$+1,2 \cdot 10^{-1}$	$+1,3 \cdot 10^{-6}$	-	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^3$
Tellur . . .	$+2,1 \cdot 10^{-2}$		-	1,24	$1,7 \cdot 10^3$
Blei . . . .	0		0		0
Wismut . .	$\left\{ \begin{array}{l} \text{von } -11 (+H) \\ -0,4 (11H) \\ \text{bis } +10 \end{array} \right.$		+	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$\left\{ \begin{array}{l} \pm 15 \cdot 10^3 \\ \text{bis } 4 \cdot 10^3 \end{array} \right.$
<b>Legierungen</b>					
Cadm. / Sb-Cd	+8		-	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^3$
Antim. / Sb-Cd <sub>2</sub>	+8 $\cdot 10^{-1}$		-	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^3$

Die vorstehende Tabelle ist nach Beobachtungen von A. W. Smith<sup>1)</sup>, H. Zahn<sup>2)</sup>, K. Steinberg<sup>3)</sup>, H. Alter-

1) A. Smith, Phys. Rev. 32. p. 178. 1911.

2) H. Zahn, Ann. d. Phys. 14. p. 886. 1904 und 16. p. 148. 1905.

3) K. Steinberg, Ann. d. Phys. 35. p. 1009. 1911.

thum<sup>1)</sup>, H. Kamerlingh Onnes und B. Beckmann<sup>2)</sup> u. a. zusammengestellt.

Bei variablen Leitern, deren Elektronenzahl mit der Temperatur, verglichen mit  $\psi$  und  $\chi$ , erheblich variiert, muß in erster Annäherung  $R_i/w$  auch bei verschiedenen Temperaturen konstant sein. Genauer verfährt man, indem man aus der Widerstandsformel (vgl. p. 1091)  $q$  berechnet, daraus  $N = N_0 e^{-q/T}$  und  $N_2/N_1$  bildet und mit  $(R_i)_2/(R_i)_1$  vergleicht. Dies ist im folgenden geschehen. Daß bei Molybdänglanz keine völlige Übereinstimmung da ist, dürfte hauptsächlich der Schwierigkeit der Messungen zuzuschreiben sein.

	$t$	$R_i$	$Q(R_i)$	$w$	$Q(N)$ aus $w$ nach Formel	$P$	$Q(P)$
Graphit	17	$4,87 \cdot 10^{-1}$	1,11	$4,56 \cdot 10^{-4}$	1,14	$6,0 \cdot 10^{-5}$	1,09
	90	$4,41 \cdot 10^{-1}$		$4,37 \cdot 10^{-4}$		$5,5 \cdot 10^{-5}$	
Silicium (mit 5,2% Fe)	18	120	1,37	$5,29 \cdot 10^{-2}$	1,50	$+2,6 \cdot 10^{-3}$	1,39
	90	87		$4,57 \cdot 10^{-2}$		$+1,9 \cdot 10^{-3}$	
Molybdän- glanz	18	$1,5 \cdot 10^3$	3,1	1,65	2,04	$\text{ca. } 2 \cdot 10^{-3}$	ca. 3
	90	$4,8 \cdot 10^3$		1,08		$9 \cdot 10^{-3}$	

Die Regel von Moreau gilt für die untersuchten variablen Leiter nicht, wie l. c. gezeigt wurde. Die Regel von Beattie, daß Thermokraft und Halleffekt sich im Zeichen entsprechen, hat sich, wie die Tabelle (p. 1097) lehrt, gut bewährt; man muß aber die Differenz des Halleffekts von dem der Normalsubstanz für die Thermokraft nehmen.

Die Beziehung zwischen dem Zeichen des Halleffekts und der Thomsonwärme hat J. Koenigsberger<sup>3)</sup> erörtert; bei variablen Leitern ist das Zeichen von  $R$  dem der Thomsonwärme entgegengesetzt, das läßt sich auch leicht theoretisch herleiten.

Der Koeffizient des Ettinghauseneffekts muß wie l. c. abgeleitet dem des Halleffekts proportional sein. In der Tabelle

1) H. Alterthum, Ann. d. Phys. 34. p. 933. 1912.

2) Kamerlingh Onnes u. B. Beckmann, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 132d. 1912.

3) J. Koenigsberger, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 11. p. 103. 1914.

wurde schon gezeigt, daß gleiche Temperaturabhängigkeit besteht. Auch die absolute Größe entspricht angenähert der Theorie, wonach  $P = \frac{3e}{8\alpha} R_i$  ist. Nur das Zeichen ist hier, wie übrigens auch beim Nernsteffekt, worauf H. Zahn<sup>1)</sup> aufmerksam machte, häufig umgekehrt wie die Theorie für negative Elektronen verlangt. Der Widerspruch, auf den H. Zahn hinweist, dürfte von einer nicht streng gültigen Annahme der Theorie herrühren und soll l. c. besprochen werden.

Im folgenden ist zusammengestellt, wie bei Materialverschiedenheiten die thermoelektrischen Effekte usw. variieren. Das ist schon deshalb von Interesse, weil es zeigt, daß die Verschiedenheiten im Leitvermögen, die sich bei variablen Leitern besonders stark geltend machen, nicht auf Zufälligkeiten im Kontakt, Inhomogenität usw. beruhen können; denn die Thermokraft beeinflussen solche Inhomogenitäten nicht. Es sind vielmehr Unterschiede in chemischer Hinsicht und ferner auch feinere kristallographische Differenzen.

#### Silicium.

Material III: 5,2 Proz. Beimengung, meist Eisen. Halleffekt bei 18° (isothermer) = 120. Ettinghauseneffekt  $2,6 \cdot 10^{-3}$  Grad bei 18°. Nernsteffekt  $-3,1 \cdot 10^{-3}$  C.G.S. bei 47°. Leduc-effekt  $2,7 \cdot 10^{-7}$  Grad bei 47°. Änderung der Thermokraft Silicium-Eisen im Magnetfeld: Zunahme um ca. 5 Promille im Felde von 5,8 Kilogauss. Spez. Widerstand bei 0° = 0,0562.  $q = 670$ .  $\alpha = 0,052$ .  $\beta = +0,0000039$ ; nur eine Modifikation etwa  $\gamma$  entsprechend. Thermokraft gegen Cu bei 34,4°: -682 Mikrovolt, bei 72,3°: -643 Mikrovolt. Thomsonwärme berechnet:  $0,87 \cdot 10^{-4}$  bei 55°; beob.  $1,64 \cdot 10^{-4}$ .

Material II: Thermokraft gegen Cu bei 34,4°: -698 Mikrovolt, bei 76,7°: -652 Mikrovolt. Thomsonwärme berechnet:  $0,86 \cdot 10^{-4}$  bei 55°.

Material I: 3,5 Proz. Beimengung, meist Eisen. Spez. Widerstand bei 0°: 0,093  $\Omega$ .  $q = 800$ .  $\alpha = 0,0037$ .  $\beta = -0,0000084$ . Drei Modifikationen; reversible Umwandlung von  $\alpha$  in  $\beta$  bei 220°; von  $\beta$  in  $\gamma$  bei 440°.

Material IV: Thermokraft bei 30,9° gegen Cu: -560 Mikrovolt. Peltierwärme  $36,8 \cdot 10^{-3}$  g/cal.

1) H. Zahn, Phys. Zeitschr. 15. p. 926. 1913.

## Molybdänglanz.

Material I: Thermokraft gegen Cu: 739 bei 23°. Peltierwärme  $-48 \cdot 10^{-3}$  g/cal.; Thermokraft gegen Fe bei 23°: +750 Mikrovolt; bei 70,6°: 716 Mikrovolt. Thomsonwärme: beob.  $+2,7 \cdot 10^{-5}$  g/cal bei 50°.

Material II: Thermokraft gegen Cu: +463 Mikrovolt bei 23°, -438 Mikrovolt bei 40°, +402 Mikrovolt bei 66°. Peltierwärme: -34,9 bei 23°. Halleffekt bei 16°:  $1,52 \cdot 10^{+3}$ , bei 91°:  $4,8 \cdot 10^{+2}$ . Widerstand bei 0°: 1,85  $\Omega$ .  $q = 1020$ .  $\alpha = 0,00361$ .  $\beta = 0,0000107$ .

## Ergebnisse.

1. Die thermodynamische Beziehung zwischen Peltier-effekt  $\Pi$  und Thermokraft  $e$ :  $e = -\Pi/T$  ist bei variablen Leitern (auf etwa 6 Proz.) gut erfüllt. Die Gleichung zwischen der Thomsonwärme  $\mu$  und der Temperaturänderung der Thermokraft  $de_{12}/dt = \mu_2 - \mu_1/T$  ist qualitativ, aber nicht genau quantitativ gültig. Wenn man bedenkt, daß bei den untersuchten variablen Leitern Molybdänglanz, Silicium, Graphit der irreversible Vorgang, die Wärmeleitung, die Elektrizitätsleitung weit mehr übertrifft als bei Metallen, daß die thermodynamischen Beziehungen aber fast gerade so gut gelten, so wird man die Differenzen bei Metallen wie variablen Leitern nicht der Wärmeleitung als Ursache zuschreiben können.

2. Der Halleffekt und Ettinghauseneffekt wurden an den drei obengenannten variablen Leitern gemessen, ferner an Silicium III noch Nernst- und Leducceffekt. Die Korrektur und Reduktion auf den isothermen Halleffekt, die sehr groß sind, wurden diskutiert und berücksichtigt. Elektronentheoretische Beziehungen zwischen Halleffekt, Ettinghauseneffekt und Widerstand der variablen Leiter wurden durch das Experiment bestätigt.

Freiburg i. B., Math.-physik. Institut der Universität,  
Dezember 1913.

(Eingegangen 31. Dezember 1913.)

## 7. Die Fallgesetze und Planetenbewegungen in der Relativitätstheorie; von Gunnar Nordström.

In den verschiedenen Theorien der Gravitation, die auf dem Boden des Relativitätsprinzips stehen, werden natürlich die Gesetze der Fall- und Planetenbewegungen verschieden lauten. In der von mir entwickelten Gravitationstheorie hat man in dieser Hinsicht auch zwischen der ursprünglichen Theorie<sup>1)</sup> und der auf Grund des Einsteinschen Äquivalenzsatzes modifizierten und eindeutig präzisierten Theorie<sup>2)</sup> zu unterscheiden; denn diese beiden Zweige der Theorie geben verschiedene Gesetze für die Fall- und Planetenbewegungen. Auf Grund meiner ursprünglichen Theorie hat schon Hr. Behacker die Gesetze dieser Bewegungen abgeleitet<sup>3)</sup>; vorliegender Aufsatz beschäftigt sich mit derselben Aufgabe in der modifizierten, eindeutigen Theorie.

Es sollen zunächst einige allgemeine Gesetze für die Bewegung eines Massenpunktes in einem beliebigen *statischen* Gravitationsfelde abgeleitet werden. Was unter einem Massenpunkt zu verstehen ist, geht aus § 7 in meinem letzten Aufsatz hervor.<sup>4)</sup> Die Bezeichnungen der beiden Aufsätze in Ann. d. Phys. beibehalten, hat man allgemein für die Bewegung eines Massenpunktes in einem statischen Felde, wo also das Gravitationspotential  $\Phi$  eine Funktion nur des Ortes ist<sup>5)</sup>,

$$(1) \quad -g(\Phi) v \nabla \Phi = \frac{1}{1-q^2} v \frac{dv}{dt}.$$

1) G. Nordström, *Physik. Zeitschr.* 13. p. 1126. 1912; *Ann. d. Phys.* 40. p. 872. 1913.

2) G. Nordström, *Ann. d. Phys.* 42. p. 538. 1913.

3) M. Behacker, *Physik. Zeitschr.* 14. p. 989. 1913.

4) G. Nordström, *Ann. d. Phys.* 42. p. 550. 1913.

5) G. Nordström, *Ann. d. Phys.* 40. p. 877. 1913. Gleichung (63). Diese Gleichung gilt sowohl in der ursprünglichen als in der modifizierten Theorie; in der letzteren hat man nur  $g$  mit  $g(\Phi)$  zu ersetzen.

$v = cq$  ist die Geschwindigkeit des Massenpunktes. Es ist<sup>1)</sup>

$$g(\Phi) = \frac{c^2}{\Phi'}.$$

$\Phi$  und  $\Phi'$  bedeuten in diesem Aufsätze immer das Gravitationspotential des äußeren, von dem Massenpunkte selbst nicht herrührenden Feldes.

Weil das Feld statisch ist, hat man

$$v \nabla \Phi = \frac{d\Phi}{dt} = \frac{d\Phi'}{dt}.$$

Gleichung (1) mit  $-2$  multipliziert gibt also

$$2 \frac{c^2}{\Phi'} \frac{d\Phi'}{dt} = - \frac{c^2}{1-q^2} \frac{dq^2}{dt},$$

$$\frac{d}{dt} \ln \Phi'^2 = \frac{d}{dt} \ln (1-q^2).$$

Durch Integration erhält man für die Bewegung eines Massenpunktes im statischen Felde die wichtige Gleichung:

$$(2) \quad x^2 \Phi'^2 = 1 - q^2;$$

$x$  ist eine Integrationskonstante, die von den Anfangsbedingungen abhängt. Weil die träge Masse  $m$  des bewegten Massenpunktes nach dem Gesetze

$$\frac{m}{\Phi'} = \text{konst.}$$

vom Gravitationspotential  $\Phi'$  abhängt<sup>2)</sup>, hat man bei der Bewegung auch

$$(3) \quad \frac{m}{\sqrt{1-q^2}} = \text{konst.}$$

Mittels Gleichung (3) lassen sich die Bewegungsgleichungen eines Massenpunktes für ein statisches Feld vereinfachen. Weil

$$d\tau = dt \sqrt{1-q^2} \quad \text{und} \quad \mathfrak{B}_x = \frac{v_x}{\sqrt{1-q^2}}$$

usw., lauten die drei ersten dieser Gleichungen<sup>3)</sup> vektoranalytisch zusammengefaßt

$$-g(\Phi) m \nabla \Phi' = \frac{1}{\sqrt{1-q^2}} \frac{d}{dt} \frac{m v}{\sqrt{1-q^2}}.$$

1) G. Nordström, Ann. d. Phys. 42. p. 538. 1913.

2) G. Nordström, l. c. p. 540.

3) G. Nordström, l. c. p. 553, Gleichungen (30).



Nach (3) ist  $m/\sqrt{1-q^2}$  konstant, und man erhält also, wenn noch der Ausdruck für  $g(\Phi)$  eingeführt wird,

$$(4) \quad \frac{dv}{dt} = -(1-q^2) \frac{c^2}{\Phi} \nabla \Phi.$$

Diese Gleichung zeigt, daß die gewöhnliche, dreidimensionale Beschleunigung in die Feldrichtung fällt. Nach (2) läßt sie sich auch folgendermaßen schreiben:

$$(4a) \quad \frac{dv}{dt} = -c^2 x^2 \Phi' \nabla \Phi = -\frac{1}{2} c^2 x^2 \nabla \Phi^2.$$

Die Gleichungen (2) bis (4a) werden uns im folgenden von Nutzen sein.

Wir wenden uns nun zur Fall- und Wurfbewegung, und setzen deshalb ein *homogenes* Gravitationsfeld voraus, das der  $z$ -Achse parallel sein mag. Wir schreiben

$$(5) \quad \Phi = \Phi_0' - Fz = F\left(\frac{\Phi_0'}{F} - z\right),$$

wo  $\Phi_0'$  und  $F$  Konstanten sind. Die Größe  $F$  gibt die Stärke des Feldes an.

Für  $z = \Phi_0'/F$  wird  $\Phi' = 0$  und für  $z > \Phi_0'/F$  negativ. Es ist aber zu bemerken, daß es sehr zweifelhaft ist, ob das Gravitationspotential  $\Phi'$  den Wert Null und negative Werte überhaupt annehmen kann. Ein materieller Körper in eine Gegend gebracht, wo  $\Phi' = 0$ , würde sich ja unendlich ausdehnen<sup>1)</sup> und seine träge Masse würde Null werden. Deswegen kann man sich wohl denken, daß nur positive Werte von  $\Phi'$  einen physikalischen Sinn haben und daß also ein homogenes Gravitationsfeld nicht unbegrenzt sein kann. In meiner ursprünglichen Theorie war die Sachlage eine andere.

Wir betrachten nun die Bewegung eines Massenpunktes in dem homogenen Felde. Für die Bewegung senkrecht zur Feldrichtung gibt Gleichung (4) durch Integration

$$(6) \quad v_x = \text{konst.}, \quad v_y = \text{konst.}$$

Für die Bewegung in der Feldrichtung gibt sie dagegen zunächst

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = (1-q^2) \frac{c^2}{\Phi} F,$$

1) G. Nordström, l. c. § 4.

und nach (2) und (5)

$$(7) \quad \frac{d^2 z}{dt^2} = -c^2 x^2 F^2 \left( z - \frac{\Phi_0'}{F} \right).$$

Das ist ja die gewöhnliche Differentialgleichung für ungedämpfte Schwingungen, und ihre Integration gibt für  $z$  und  $dz/dt$

$$(8) \quad \begin{cases} z - \frac{\Phi_0'}{F} = -A \cos(c x F \cdot t + \alpha), \\ \frac{dz}{dt} = A c x F \sin(c x F \cdot t + \alpha). \end{cases}$$

Die Konstante  $A$  läßt sich durch  $x$  ausdrücken. Für  $z = \Phi_0'/F$  ist  $\Phi' = 0$ ,  $\cos(c x F \cdot t + \alpha) = 0$  und also  $\sin(c x F \cdot t + \alpha) = 1$ . Gleichung (2) zeigt, daß für  $\Phi' = 0$ ,  $q^2 = 1$  und also  $v^2 = c^2$  sein muß. Man erhält also

$$(9) \quad A^2 c^2 x^2 F^2 + v_x^2 + v_y^2 = c^2, \\ A = \frac{\sqrt{1 - \frac{v_x^2 + v_y^2}{c^2}}}{x F}.$$

In den Gleichungen (8) ist der Nullpunkt für  $z$  und der für  $t$  ganz gleichgültig. Zweckmäßig setzt man  $z = 0$ ,  $t = 0$  für die Kulmination des Massenpunktes (wo  $z$  ein Minimum und  $dz/dt = 0$ ). Man hat dann nach (8) und (9)

$$\alpha = 0, \\ \Phi_0' = \frac{\sqrt{1 - \frac{v_x^2 + v_y^2}{c^2}}}{x} = \frac{c^2}{g_0},$$

wobei  $g_0$  der Wert von  $g(\Phi)$  für  $z = 0$  bedeutet. Setzt man der Einfachheit wegen

$$\frac{v_x^2 + v_y^2}{c^2} = q_0^2,$$

erhält man für  $z$

$$(10) \quad z = \frac{c^2}{g_0 F} \left\{ 1 - \cos \frac{g_0 F}{c} \sqrt{1 - q_0^2} \cdot t \right\}.$$

Das durch die Gleichungen (8) und (10) ausgedrückte Resultat kann auf den ersten Blick bedenklich erscheinen. Die Gleichungen charakterisieren die Bewegung parallel der Feldrichtung als Oszillationen um die Lage  $z = \Phi_0'/F$ , wo  $\Phi' = 0$

als Zentrum. Da weiter  $v_x$  und  $v_y$  konstant sind, so ist die Bahn eines im homogenen Gravitationsfelde ausgeworfenen Körpers eine Sinuslinie! Die Bedenken lassen sich aber leicht beseitigen, denn in Wirklichkeit kommt nur ein kleiner Teil einer Oszillation in Betracht. Es ist ja schon hervorgehoben, daß es zweifelhaft ist, ob Gravitationsfelder, wo  $\Phi' \leq 0$ , überhaupt vorkommen können. Unabhängig hiervon ist aber folgendes zu bemerken. Der bewegte Massenpunkt ist ja nicht ein geometrischer Punkt, sondern ein Körper von endlicher Ausdehnung, und die benutzten Differentialgleichungen für seine Bewegung setzen voraus, daß die Bewegung „quasistationär“ ist und daß man  $c^2/\Phi'$  (wo  $\Phi'$  das Gravitationspotential des äußeren Feldes) als innerhalb des Körpers örtlich konstant ansehen darf.<sup>1)</sup> In der Nähe der Ebene  $z = \Phi'_0/F$  aber kann wohl schon wegen der starken Querausdehnung von einer quasistationären Bewegung nicht die Rede sein, und ebensowenig ist da die örtliche Konstanz von  $c^2/\Phi'$  innerhalb des Körpers erfüllt. In dieser Gegend können also auch unsere Gleichungen (8) und (10) keine Gültigkeit beanspruchen. Solche Verhältnisse liegen aber der Wirklichkeit durchaus fern. In dem der Beobachtung zugänglichen Weltraum variiert  $\Phi'$  nur wenig, es ist auf der Sonnenoberfläche etwa zwei Millionstel kleiner als in großen Entfernungen von der Sonne. Denkt man sich ein homogenes Gravitationsfeld von derselben Stärke  $\nabla \Phi$  wie auf der Erdoberfläche, so hat man von der Gegend, wo  $\Phi'$  denselben Wert wie auf der Erde hat, zur Ebene  $\Phi' = 0$  eine Entfernung von rund  $10^{12}$  km.

Durch eine Reihenentwicklung kann man leicht zeigen, daß das gefundene Bewegungsgesetz (10) für mäßige Geschwindigkeiten unmerklich wenig von dem Fallgesetze der klassischen Mechanik abweicht. Man erhält aus (10)

$$(10a) \quad z = \frac{1}{2} g_0 F (1 - q_0^2) t^2 - \frac{1}{4!} \frac{(g_0 F)^3}{c^2} (1 - q_0^2)^3 t^4 + \dots$$

$g_0 F$  ist die gewöhnliche Fallbeschleunigung. Man sieht, daß für mäßige Werte von  $t$  alle übrigen Glieder rechts im Verhältnis zu dem ersten verschwindend klein sind, und wenn  $q_0^2$  gegen 1 vernachlässigt wird, so erhält man die gewöhnliche Fallgleichung.

1) G. Nordström, l. c. p. 552.

Es soll nun die Planetenbewegung untersucht werden. Wir denken uns die Masse des Zentralkörpers im Verhältnis zur Masse des umkreisenden Körpers sehr groß, so daß man die erstere als ruhend betrachten kann. Wir haben dann einen Massenpunkt, der sich in einem statischen Gravitationsfelde

$$(11) \quad \Phi' = \Phi_0' - \frac{M}{4\pi r}$$

bewegt.  $\Phi_0'$  und  $M$  sind Konstanten,  $M$  ist die gravitierende Masse<sup>1)</sup> des Zentralkörpers.  $r$  ist der Abstand von dem Mittelpunkte dieses Körpers zu dem betrachteten Punkte des Feldes.

Einen wichtigen Aufschluß über die Bewegung gibt uns die Gleichung (4a). Weil  $\kappa^2$  eine Konstante ist, zeigt dieselbe, daß die Bewegung genau den Charakter einer von einer Zentralkraft nach der klassischen Mechanik hervorgerufenen Bewegung hat. Der Flächensatz der klassischen Mechanik gilt also für unsere Bewegung, und diese findet in einer durch das Anziehungszentrum gehenden Ebene statt.

Gleichung (2) und der Flächensatz bestimmen zusammen die Bewegung vollständig. Gleichung (2) gibt, wenn der Ausdruck (11) für  $\Phi'$  eingeführt wird,

$$q^2 = 1 - \kappa^2 \left( \Phi_0' - \frac{M}{4\pi r} \right)^2.$$

Wir führen die Polarkoordinaten  $r, \vartheta$  in der Bewegungsebene ein; die Gleichung lautet dann

$$(12) \quad \left\{ \frac{1}{c^2} \left\{ r^2 \left( \frac{d\vartheta}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 \right\} = 1 - \kappa^2 \Phi_0'^2 + 2\kappa^2 \Phi_0' \frac{M}{4\pi r} - \kappa^2 \frac{M^2}{(4\pi r)^2} \right.$$

Der Flächensatz lautet in Polarkoordinaten

$$(13) \quad r^2 \frac{d\vartheta}{dt} = f;$$

die Konstante  $f$  ist die doppelte Flächengeschwindigkeit. Wenn der hieraus erhaltene Ausdruck für  $dt$

$$dt = \frac{r^2}{f} d\vartheta$$

1) Vgl. I. c. § 1.

in (12) eingeführt wird, bekommt man eine Gleichung für  $dr/d\vartheta$ , welche gibt

$$(14) \left\{ \left( \frac{dr}{d\vartheta} \right)^2 = r^2 \left\{ -\frac{c^2}{f^2} (x^2 \Phi_0'^2 - 1) r^2 + 2 \frac{c^2}{f^2} x^2 \frac{\Phi_0' M}{4\pi} r - \left( 1 + \frac{c^2}{f^2} x^2 \frac{M^2}{(4\pi)^2} \right) \right\} \right\}.$$

Hieraus ist durch Integration die Bahnkurve zu berechnen. Bei der Planetenbewegung muß es ja zwei reelle, positive Werte von  $r$  geben, für welche  $dr/d\vartheta$  Null wird. Diese Werte von  $r$  sind die Wurzeln der quadratischen Gleichung: der Klammerausdruck rechts in (14) gleich Null. Wenn die beiden Wurzeln mit  $r_1$  und  $r_2$  bezeichnet werden ( $r_1 > r_2$  angenommen), kann Gleichung (14) in folgender Form geschrieben werden:

$$(14a) \quad \left( \frac{dr}{d\vartheta} \right)^2 = -r^2 \cdot A (r - r_1)(r - r_2),$$

wo

$$A = \frac{c^2}{f^2} (x^2 \Phi_0'^2 - 1).$$

Weil

$$r_1 \geq r \geq r_2,$$

ist die Konstante  $A$  positiv.

Gleichung (14a) gibt

$$\frac{dr}{r \sqrt{-A(r - r_1)(r - r_2)}} = d\vartheta,$$

und durch Integration wird erhalten

$$\frac{2}{\sqrt{A r_1 r_2}} \arccotg \sqrt{\frac{r_2(r_1 - r)}{r_1(r - r_2)}} = \vartheta + \text{konst.}$$

Wir rechnen  $\vartheta$  von einer solchen Anfangslage aus, daß die Integrationskonstante Null ist. Dann gibt die letzte Gleichung durch Umformung

$$\frac{r_2(r_1 - r)}{r_1(r - r_2)} = \cotg^2 \frac{1}{2} \vartheta \sqrt{A r_1 r_2},$$

$$\frac{r_1 r_2 - r_2 r}{r_1 r - r_1 r_2} = \frac{1 + \cos \vartheta \sqrt{A r_1 r_2}}{1 - \cos \vartheta \sqrt{A r_1 r_2}}.$$

Durch Auflösung in bezug auf  $r$  erhält man die Gleichung der Bahnkurve in der Form

$$(15) \quad r = \frac{2r_1 r_2}{r_1 + r_2 + (r_1 - r_2) \cos \vartheta \sqrt{Ar_1 r_2}}.$$

Wenn  $\sqrt{Ar_1 r_2}$  gleich 1 wäre, würde diese Gleichung eine Ellipse mit den Halbachsen

$$\frac{1}{2}(r_1 + r_2) \quad \text{und} \quad \sqrt{r_1 r_2}$$

darstellen. Es ist aber, wie ein Vergleich von (14) und (14a) zeigt,

$$(16) \quad Ar_1 r_2 = 1 + \frac{c^2}{f^2} x^2 \frac{M^2}{(4\pi)^2} = 1 + \delta,$$

also  $\sqrt{Ar_1 r_2} > 1$ . Die untersuchte Bewegung setzt sich demnach zusammen aus einer Bewegung in einer Ellipse, deren einer Brennpunkt das Anziehungszentrum ist, und einer gleichförmigen Drehung dieser Bahnellipse in entgegengesetztem Sinne, so daß zwischen zwei aufeinanderfolgenden Maximen von  $r$  nicht eine Umdrehung von  $2\pi$ , sondern von einem etwas kleineren Winkel  $2\pi/\sqrt{1+\delta}$  stattfindet.

In allen der Wirklichkeit entsprechenden Fällen ist  $\delta$  unmerklich klein gegen 1. Um das einzusehen führen wir  $\delta$  auf beobachtbare Größen zurück. Wir bezeichnen mit  $q_1$  und  $g_1 = c^2/\Phi_1'$  die Werte von  $q$  und  $g(\Phi)$ , die  $r = r_1$  entsprechen. Wir finden dann

$$x^2 = \frac{1 - q_1^2}{\Phi_1'^2} = \frac{g_1^2(1 - q_1^2)}{c^4}.$$

Für  $M$  hat man

$$M = g_0 m,$$

wo  $m$  die träge Masse des Zentralkörpers und  $g_0 = c^2/\Phi_0'$ . Wir erhalten so

$$(17) \quad \delta = \frac{g_0^2 g_1^2 (1 - q_1^2) m^2}{c^2 f^2 (4\pi)^2}.$$

$g_0$  und  $g_1$  haben sehr nahe denselben Wert; in unserem Teil des Weltraums ist

$$g_0 = 9,15 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1} \text{ g}^{-\frac{1}{2}}.$$

Für die Bewegung der Erde um die Sonne erhält man für  $\delta$  einen Wert von ungefähr

$$\delta = 10^{-8}.$$

Der Winkel  $360^\circ/\sqrt{1+\delta}$  unterscheidet sich von  $360^\circ$  um nur etwa 0,0065 Bogensekunden. Diese Drehung der Erdbahnellipse pro Jahr ist also sehr klein im Verhältnis zu den astronomischen Störungen.

Es soll nun noch das dritte Keplersche Gesetz untersucht werden. Wenn unter der Umlaufzeit  $T$  die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Maximen von  $r$  verstanden wird, so hat man für die während dieser Zeit vom Radiusvektor überstrichene Fläche zwei Ausdrücke, welche, einander gleichgesetzt, die Gleichung

$$\frac{1}{2} f T = \pi \frac{r_1 + r_2}{2} \sqrt{r_1 r_2} \frac{1}{\sqrt{A r_1 r_2}}$$

geben. Hieraus erhält man zunächst

$$f^2 T^2 = \pi^2 \frac{(r_1 + r_2)^2}{A}$$

Wenn der Koeffizient von  $r$  in der Klammer von Gleichung (14) mit  $B$  bezeichnet wird, so hat man wegen der Eigenschaften der Gleichung zweiten Grades

$$r_1 + r_2 = \frac{B}{A},$$

und bekommt also aus der vorigen Gleichung

$$f^2 T^2 = \pi^2 \frac{(r_1 + r_2)^2}{B}$$

Es ist ja  $B$  gleich  $\kappa^2/f^2$  mal eine Konstante, die nicht von dem bewegten Körper abhängt, und man erhält schließlich

$$(18) \quad \frac{(r_1 + r_2)^3}{\kappa^2 T^2} = \text{konst.}$$

Weil der Wert von  $\kappa^2$  für die verschiedenen Planeten fast genau derselbe ist, unterscheidet sich das von dieser Formel ausgedrückte Gesetz sehr wenig von dem dritten Keplerschen. Wenn man  $\kappa^2$  durch den Annäherungswert  $g_0^2/c^4$  ersetzt, stimmt Gleichung (18), auch was den Wert der Konstante betrifft, mit der klassischen Mechanik überein.

Nach dem Dargelegten darf behauptet werden, daß die abgeleiteten Gesetze für die Fall- und Planetenbewegung in



besten Übereinstimmung mit der Erfahrung stehen. Dasselbe gilt, wie Hr. Behacker gezeigt hat, wenn man meine ursprüngliche Gravitationstheorie der Berechnung zugrunde legt. Ein Vergleich zwischen den in diesen beiden Theorien erhaltenen Bewegungsgesetzen zeigt allerdings, daß die Gesetze in der neuen Theorie eine einfachere und mehr harmonische Gestalt annehmen.

Helsingfors, Januar 1914.

(Eingegangen 28. Januar 1914.)

8. *Nochmals eine Bemerkung über den Ursprung subjektiver Kombinationstöne;*  
*von Joseph Peterson.*

Während der Sommermonate sind mir die Annalen der Physik nicht zugänglich gewesen, und ich habe daher erst kürzlich die Antwort des Hrn. Cl. Schaefer<sup>1)</sup> auf meine in einem früheren Hefte dieser Zeitschrift erschienene Bemerkung<sup>2)</sup> gesehen. Hr. Schaefer hat die einzigartige und bequeme Methode angewandt, meine Ergebnisse ohne genaue Kenntnis von ihnen, ja ohne meine Monographie<sup>3)</sup> gelesen zu haben, zu kritisieren.

Hr. Schaefer schließt in seiner Antwort aus einem einzigen Satze aus meiner Monographie, daß meine Auffassung vom „Superpositionsprinzip“ nicht dieselbe sei wie die der Physiker, und er bestreitet daher, daß ich ihm hinsichtlich seiner früheren, in meiner Notiz angeführten, Schlußfolgerung zuvorgekommen sei. Er bestreitet ferner auf Grund ähnlichen Materials, daß seine Erklärung des Ursprungs subjektiver Kombinationstöne im wesentlichen dieselbe sei, die ich im Jahre 1907 angegeben und im folgenden Jahre veröffentlicht habe.

Ich habe an keiner Stelle irgendwie den Anspruch auf eine exakte mathematische Erklärung dafür erhoben, wie Kombinationstöne in den Flüssigkeiten des inneren Ohres zustande kommen können, sondern ich habe einfach gezeigt, daß die Helmholtzsche Erklärung für den Ursprung subjektiver Kombinationstöne auf das innere Ohr angewandt werden

1) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 41. p. 870. 1913.

2) Jos. Peterson, Ann. d. Phys. 40. p. 815. 1913.

3) Jos. Peterson, Combination Tones and Other Related Auditory Phenomena. Psychological Review Monograph, Nr. 39, 1908.

kann und muß, und nicht, wie es Helmholtz getan hat, auf das Mittelohr. Ich habe ferner gezeigt, und habe meine Behauptung durch experimentelle Tatsachen gestützt, daß sich objektive und subjektive Kombinationstöne nur durch den Ort ihrer Entstehung unterscheiden und vermutlich durch keinerlei ihnen zugrundeliegendes physikalisches *Prinzip*. Diese Tatsache hat Helmholtz anscheinend übersehen, denn er hat nicht nur einander widersprechende Erklärungen für subjektive Kombinationstöne gegeben, sondern auch seiner Ansicht nach eine hiervon *abweichende* Erklärung für den Ursprung objektiver Kombinationstöne. In einem Falle<sup>1)</sup> betrachtete er subjektive Kombinationstöne als aus verschiedenen *Ordnungen* bestehend, und zwar sollten die höheren aus den niedrigeren Ordnungen abgeleitet sein —, ein Fehler, der sich noch in mehreren Lehrbüchern der Physik findet —, während er sie in einem anderen Falle alle gleichzeitig und voneinander unabhängig aus den Primärtönen entstehen läßt. Seine „verschiedene“ Erklärung objektiver Kombinationstöne ist denn auch nur mathematisch verschieden, nicht physikalisch.

Helmholtz betont, „daß die schwingenden Bewegungen der Luft und anderer elastischer Körper, welche durch mehrere gleichzeitig wirkende Tonquellen hervorgebracht werden, immer die genaue Summe der einzelnen Bewegungen sind, welche die einzelnen Tonquellen hervorbringen. Dieses Gesetz“, so erklärt er, „ist von außerordentlicher Wichtigkeit für die Akustik, weil es die Betrachtung zusammengesetzter Fälle ganz auf die der einfachen zurückführt.“<sup>2)</sup> Er zeigt, daß dieses Gesetz „in voller Strenge nur gilt, wo die Schwingungen an allen Stellen des Luftraumes und der tönenden elastischen Körper von *unendlich kleiner Größe* sind, wo also die Dichtigkeitsänderungen der elastischen Körper so klein sind, daß sie, verglichen mit der ganzen Dichtigkeit derselben Körper, nicht in Betracht kommen, und ebenso die Verschiebungen der schwingenden Teilchen verschwindend klein sind, verglichen mit den Dimensionen der ganzen elastischen Massen.“ Überall, wo dieses Prinzip der „ungestörten Superposition“, wie Helmholtz es nennt, über-

1) H. v. Helmholtz-Ellis, *Sensations of Tone*. p. 154.

2) H. v. Helmholtz, *Die Lehre von den Tonempfindungen*. 5. Aufl. p. 258; H. v. Helmholtz-Ellis, l. c. p. 152.

treten wird, „so daß das Quadrat der Verschiebung auf die Bewegungen einen merklichen Einfluß hat“, so daß eine oder zwei oder mehrere Wellenreihen dadurch eine Asymmetrie in dem schwingenden Medium der anderen erregen, entstehen aus den ersten oder primären Periodizitäten sekundäre. Dies habe ich das Prinzip der Superposition von Schwingungen genannt und dabei diesen Ausdruck so angewandt, wie Helmholtz den Ausdruck „gestörte Superposition“ im Gegensatz zu „unge störte Superposition“ anzuwenden pflegt. Es scheint mir, daß Lord Rayleigh den in Rede stehenden Ausdruck im zweiten Bande seiner *Theory of Sound* ebenso angewandt hat wie ich. Da mir indessen dieses Buch jetzt nicht zugänglich ist, vermag ich keine besonderen Angaben hierüber zu machen. Dies ist indessen unwichtig, da meine Anwendung des Ausdruckes in der genannten Monographie nicht mißzuverstehen ist. Sicherlich spielt gestörte Superposition beim Auftreten aller Kombinationstöne mit, denn alle derartigen Töne, die irgend jemand gehört hat, haben die Koexistenz der Quellen in irgendeinem gemeinsamen Medium erfordert, wo sie einander gegenseitig beeinflussen können. Lord Rayleigh sagt: „Die Erzeugung äußerer oder objektiver Kombinationstöne erfordert die Koexistenz der Quellen an einer Stelle, wo sie stark sind“<sup>1)</sup>, das heißt, wo das Verhältnis der Amplitude jeder Schwingung zur Masse endlich ist. In einer Fußnote fügt er hinzu, daß „die Schätzungen für die Verdichtung eben hörbarer Töne es höchst unwahrscheinlich machen, daß die Superposition bei der Anwendung auf diese Größenordnung versagen könnte.“ Daß man dieses Verlangen nach der Koexistenz der Quellen in irgendeinem gemeinsamen Medium auch für subjektive Kombinationstöne stellen muß, geht daraus hervor, daß die in beiden Ohren getrennt — also jeder in einem Ohre, aber nicht beide zusammen in einem der beiden Ohren — wirkenden Primärtöne laute Schwebungen hervorrufen können, *aber keine Kombinationstöne*.<sup>2)</sup> Ferner habe ich, wie oben erwähnt, in meiner

---

1) Lord Rayleigh, *Theory of Sound* 2. p. 459.

2) Cross and Goodwin, *Some Considerations Regarding Helmholtz's Theory of Consonance*. Proc. Am. Ac. of Arts and Sc. 26. p. 1—12. 1891.

Monographie gezeigt, daß subjektive und objektive Kombinationstöne in ihren Beziehungen zu sekundären Erscheinungen, wie dazwischen liegenden Differenztönen (d. h. zwischen den Primärtönen liegenden Differenztönen), Summations-tönen usw., identisch sind.

Wenn Helmholtz auch vermutet hat, daß Kombinations-töne von Sirenen oder vom Harmonium entstehen könnten, selbst wenn die Schwingungen *unendlich* klein wären,<sup>1)</sup> so ist er dabei doch zweifellos im Irrtum gewesen. In seiner eigenen Erklärung des Ursprungs dieser Kombinationstöne nimmt er neben einer periodisch in Größe wechselnden Öffnung mit einer Periode, die  $n$  entspricht, auch „eine zweite größere Öffnung von wechselnder Weite“ an, „durch welche ein hinreichender Verlust an Luft stattfindet, daß der Druck  $p$  (in der Wind-lade) selbst nicht mehr konstant ist, sondern periodisch wechselt“<sup>2)</sup>.

Was ist dies anders als eine gestörte Superposition, das Prinzip, das in der Helmholtzschen Erklärung subjektiver Kombinationstöne angenommen worden ist? (vgl. p. 650—652 der deutschen, p. 411—413 der englischen Ausgabe). Beruht nicht Hrn. Schaefers Erklärung ebenfalls auf einem solchen gegenseitigen Einfluß der Primärtöne in irgendeinem gemeinsamen Medium, wo sie stark sind? Lord Rayleigh sagt, wenn er von Luftschwingungen als einem Beispiel für die für elastische Medien im allgemeinen geltenden Verhältnisse spricht: „Ob wir von einer Quelle ausgehende fortschreitende Wellen betrachten, oder die stationäre Schwingung eines Resonators, es besteht ein wesentlicher Mangel an Symmetrie zwischen Verdichtung und Verdünnung, und die Bildung von Oktaven und Kombinationstönen in gewisser Stärke ist eine mathematische Notwendigkeit“<sup>3)</sup>.

Helmholtz wandte seine mathematische Erklärung der Entstehung von Kombinationstönen auf die Asymmetrie des

1) H. v. Helmholtz, l. c. p. 659—661; H. v. Helmholtz-Ellis, l. c. p. 419—420.

2) H. v. Helmholtz, l. c. p. 660—661; H. v. Helmholtz-Ellis, l. c. p. 420.

3) Lord Rayleigh, l. c. 2. p. 459.

Trommelfelles an; indessen kennen wir nunmehr Fälle, die eine andere Anwendung seines Prinzips, wenn nicht eine andere Erklärung, verlangen. Ich habe gezeigt, daß eben dieses Prinzip der gestörten Superposition von Schwingungen auf die Flüssigkeiten des inneren Ohres angewandt werden kann, und habe meinen Glauben an die Notwendigkeit dieser Abänderung der Helmholtzschen Theorie durch experimentelle Daten gestützt. Die Gleichung, die Helmholtz für die Erklärung von Kombinationstönen entwickelt hat,<sup>1)</sup> erklärt sämtliche jemals von irgendjemandem gehörte Kombinationstöne. Außer den Kombinationstönen und den übrigen Tönen, die er aus den ersten drei Gliedern der Reihe für  $x$  ableitet, liefert das vierte Glied  $x_4$ :

$$4p, 4q, 3p \pm q, 2p \pm 2q, p \pm 3q.$$

Allgemein liefert das  $i$ -te Glied  $x_i$ :

$$ip, iq, (i-1)p \pm q, (i-2)p \pm 2q, (i-3)p \pm 3q, \dots \\ \dots 3p \pm (i-3)q, 2p \pm (i-2)q, p \pm (i-1)q.$$

Offenbar werden viele von diesen Tönen zusammenfallen, und in jedem Einzelfalle werden nur verhältnismäßig wenige von ihnen eine physikalische Realität besitzen. Aus den Schwierigkeiten der Anwendung mathematischer Überlegungen auf die physiologischen Verhältnisse im inneren Ohr, sowie den experimentellen Schwierigkeiten, die sich aus Ungenauigkeiten bei der Einstellung der Intensität der Schallquellen ergeben, muß es klar werden, daß die Probleme, die sich auf das Intensitätsverhältnis der Kombinationstöne beziehen, nicht sobald gelöst sein werden. Ich freue mich, meine früheren Angaben durch die Arbeit des Hrn. Schaefer bestätigt zu sehen.

Alle Kombinationstöne, mögen sie subjektiv oder objektiv sein, sowie alle übrigen aus den Primärtönen abgeleiteten Töne, beruhen, wie nunmehr sehr einleuchtend dargetan worden ist, auf Periodizitäten, die für die in der Schnecke belegenden

---

1) H. v. Helmholtz, l. c. p. 650—652; H. v. Helmholtz-Ellis, l. c. p. 411—413.

sensorischen Endorgane des Gehörs objektiv sind. Die Untersuchung ihrer genauen Entstehungsweise können wir daher ruhig den Physikern überlassen, während sich die Physiologen und die Psychologen dem Problem der primären Analyse der Töne durch das Ohr zuwenden.<sup>1)</sup>

---

1) Vgl. J. Peterson, The Place of Stimulation in the Cochlea versus Frequency as a Direct Determiner of Pitch. Psychological Review, p. 312—322. 1913.

Salt Lake City, Universität Utah, 28. Oktober 1913.

(Eingegangen 15. November 1913.)

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé)

---

#### Berichtigung.

In der auf p. 525 dieser Zeitschr. 43. 1914 erschienenen Arbeit von H. Hörig, Über die elektromotorische Kraft im Temperaturgefälle usw. muß es auf p. 526 statt Pallmer-König heißen: Pallme König.



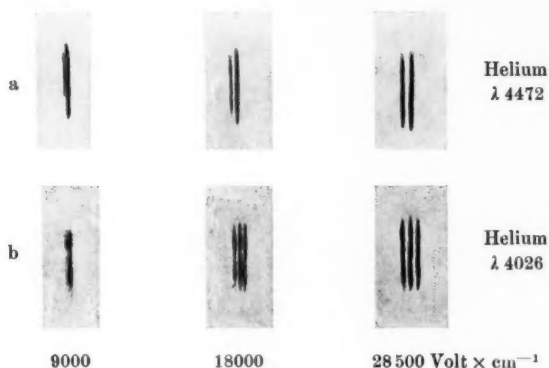


Fig. 1.

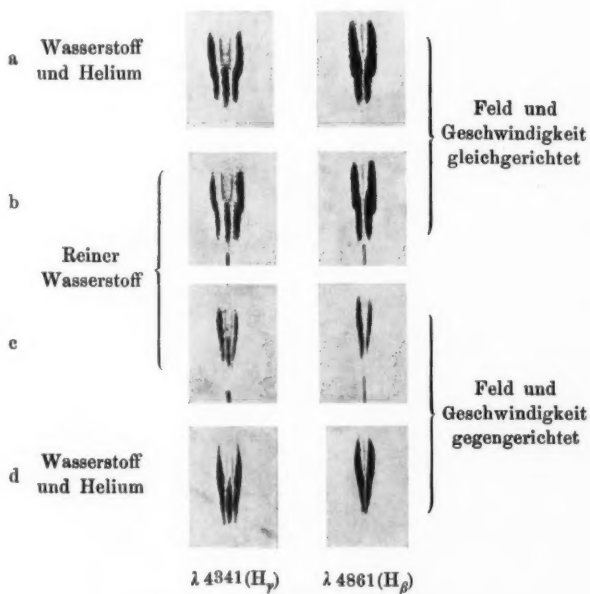
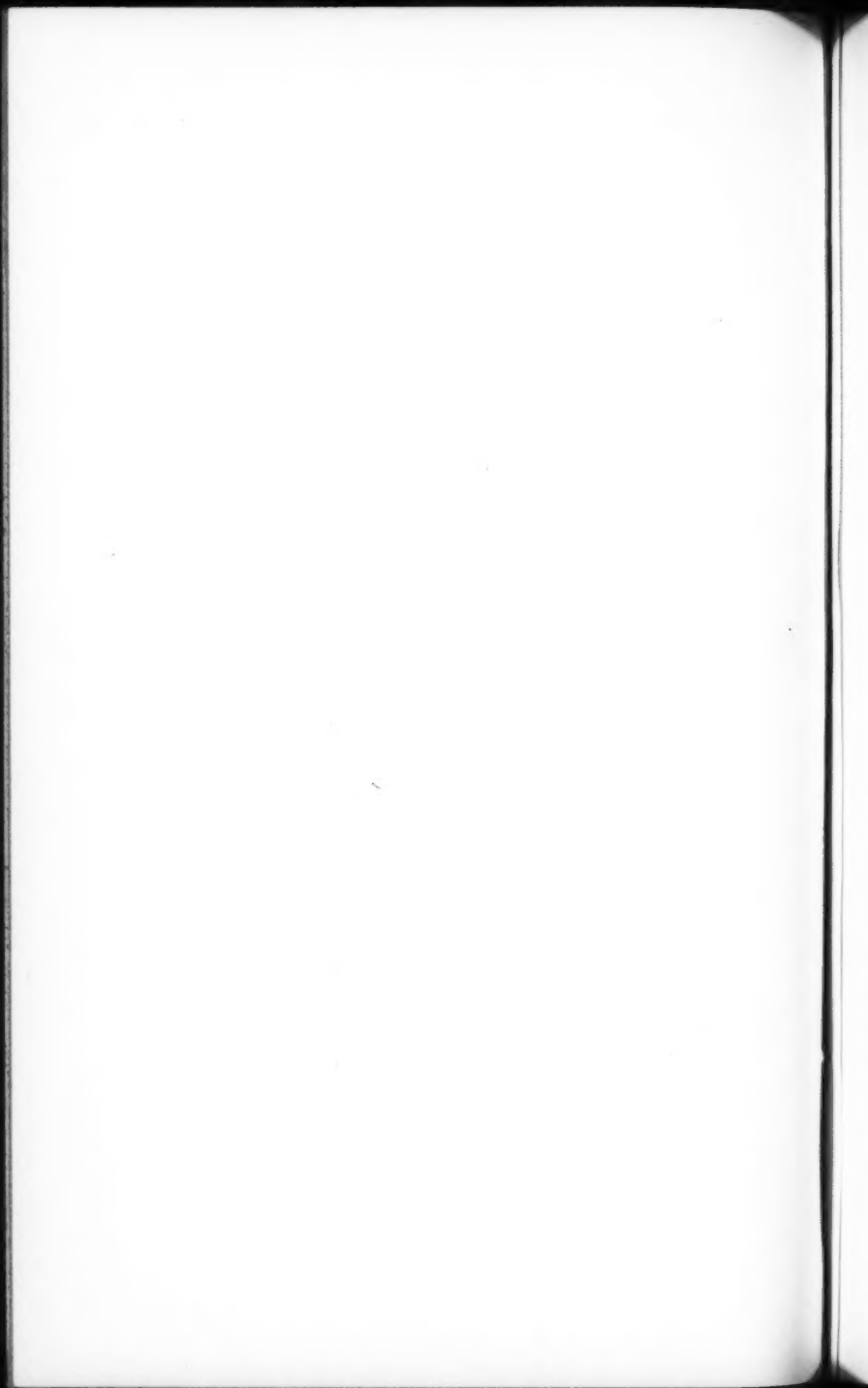


Fig. 2. Wasserstofflinien.

J. Stark u. H. Kirschbaum.



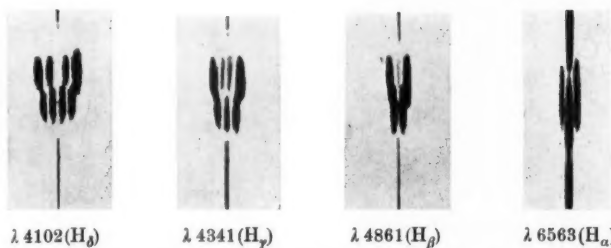


Fig. 1. Diffuse Nebenserie des Wasserstoffs bei  $28500 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$ .

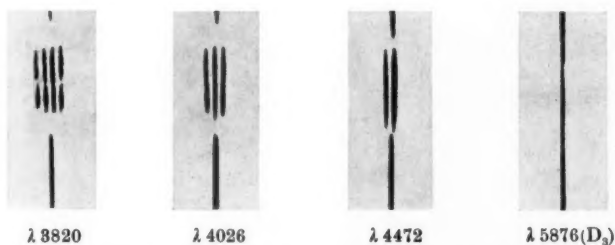


Fig. 2. Diffuse Nebenserie des Heliums bei  $28500 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$ .

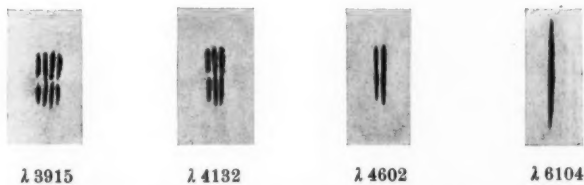


Fig. 3. Diffuse Nebenserie des Lithiums bei  $28500 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$ .

1870

1871

1872

1873

1874

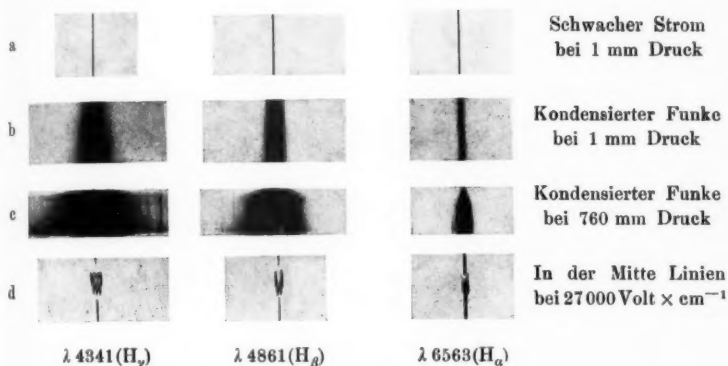


Fig. 1. Wasserstofflinien.

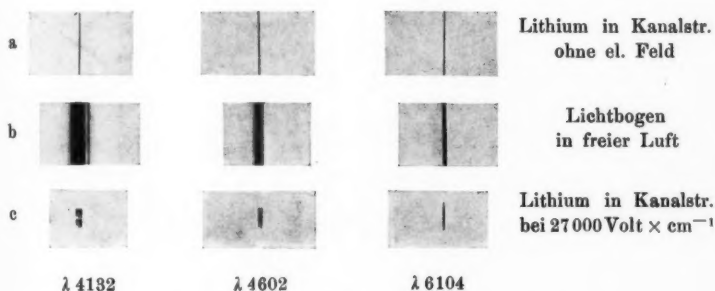


Fig. 2. Lithiumlinien.

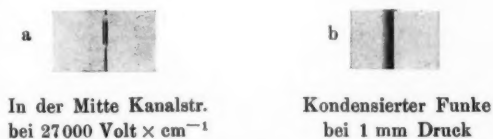


Fig. 3. Heliumlinie  $\lambda$  4472.

J. Stark u. H. Kirschbaum.



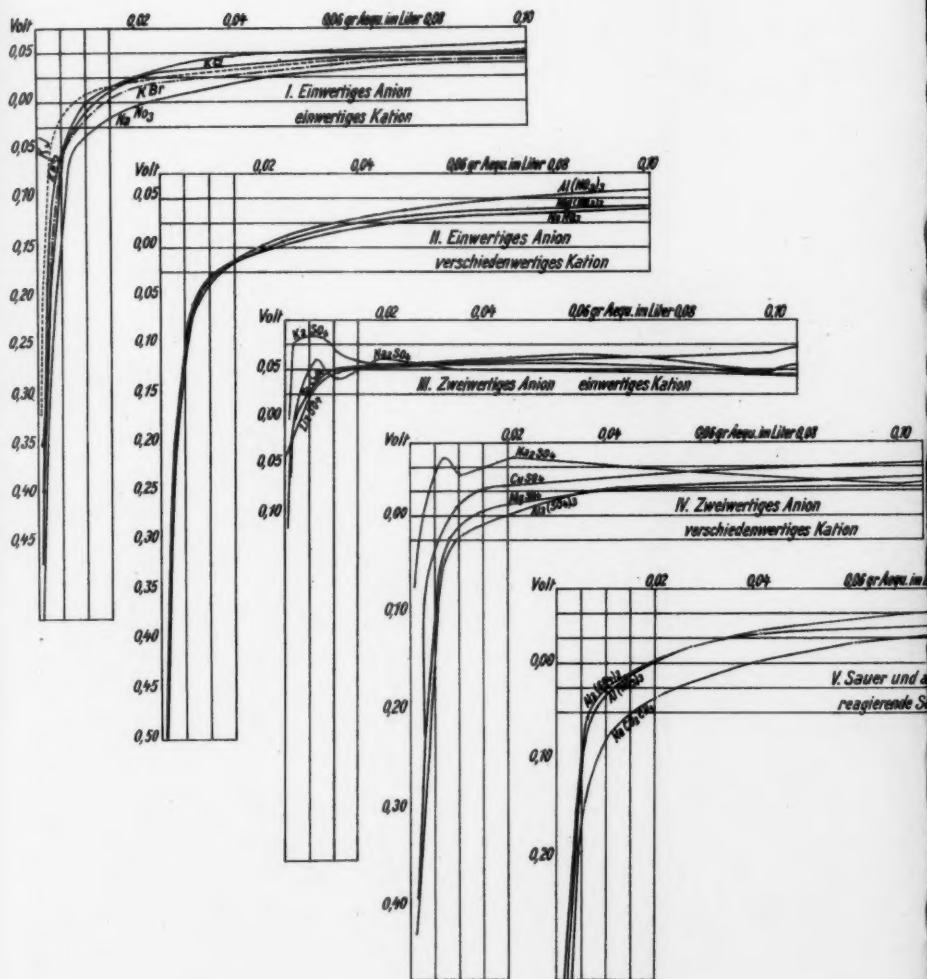






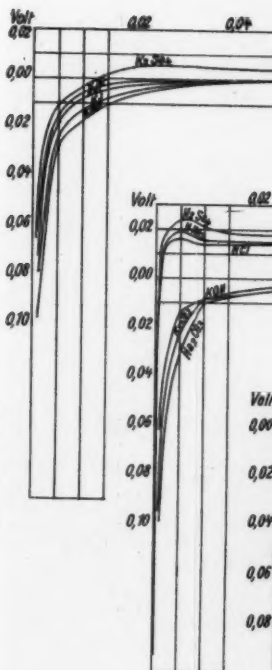
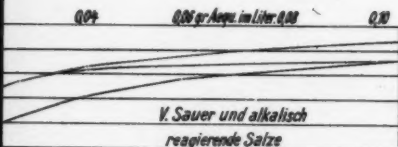
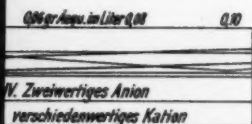
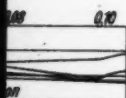
I.

Durchperlen von Sauerstoff durch Salzlösungen.



Durch  
Sa

Wasserstoff du



II.

Durchperlen von Wasserstoff durch  
Salzsäure- und Alkalilösungen.

stoff durch Salzlösungen.



Wasserstoff durch Alkalien und Säuren.



Wasserstoff durch Lösungen von Salzen der Alkalimetalle.



